



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

**VLIV RŮZNÉ TECHNOLOGIE MLETÍ A MECHANICKÉ
AKTIVACE NA VLASTNOSTI HYDRAULICKÝCH
POJIV**

EFFECTS OF THE DIFFERENT GRINDING TECHNOLOGY AND OF MECHANICAL
ACTIVATION ON THE PROPERTIES OF HYDRAULIC BINDERS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Václav Hladík

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. KAREL DVOŘÁK, Ph.D.

BRNO 2017



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	N3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607T020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student	Bc. Václav Hladík
Název	Vliv různé technologie mletí a mechanické aktivace na vlastnosti hydraulických pojiv
Vedoucí práce	Ing. Karel Dvořák, Ph.D.
Datum zadání	31. 3. 2017
Datum odevzdání	12. 1. 2018

V Brně dne 31. 3. 2017

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Vedoucí ústavu

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Děkan Fakulty stavební VUT

PODKLADY A LITERATURA

1. DUDA, H.,W., Cement Data-book, Bauverlag GmbH Wiesbaden und Berlin, 1975
2. HLAVÁČ, J., Základy technologie silikátů, 1. vydání. Praha: SNTL, 1981.
3. Hewlett.P, Leas Chemistry of Cement and Concrete, 4th Edition.
4. Baláž. P., Mechanochemistry in Nanoscience and minerals engineering

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Práce se bude zabývat sledováním dopadů technologie mletí na vlastnosti Portlandského cementu a vybraných pucolánů. V oblasti pucolánově aktivních látek se jako slibný materiál jeví odpad z výroby keramických tvarovek. Cílem je výzkum vlivu efektů mechanické aktivace vlastnosti jednotlivých složek i pojava jako celku.

Teoretická část:

Vyhodnotit dostupné tuzemské a zahraniční poznatky v řešené problematice, a to zejména v problematice využitelnosti různých typů netradičních pucolánů, jako jsou odpadní skla, zbytky z výroby keramiky a pod. Vyhodnotit dostupnou literaturu v oblasti mlecích technologií. Pojednat o možnostech mechanické aktivace silikátových materiálů.

Experimentální část:

- 1) Připravit sadu vzorků pucolánových materiálů pro sledování jejich melitelnosti a efektů mechanické aktivace minimálně dvěma technologiemi mletí. Vzorky budou upravovány mletím různými technologiemi. Sledován bude zejména vliv na pucolánovou aktivitu pomocí metody Chapelle test, eventuálně vyhodnocení reakce s CaO pomocí DTA analýzy.
- 2) Připravit vzorky Portlandského cementu mletím pomocí vysokorychlostního mletí a pomocí tradiční technologie v kulovém mlýně a sledovat vliv doby odležení na výsledné parametry pojava v různých stádiích hydratace. Hodnoceny budou jak fyzikálně mechanické parametry tak průběh hydratačního procesu. Popsat souvislost s dobou odležení a efektů mechanické aktivace.

Rozsah práce cca 80 - 100 stran formátu A4 včetně grafických příloh.

STRUKTURA DIPLOMOVÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

Ing. Karel Dvořák, Ph.D.
Vedoucí diplomové práce

ABSTRAKT

Tato diplomová práce sleduje zejména vliv mlecích technologií na výsledné vlastnosti portlandského cementu a vybraných pucolánových materiálů. U portlandského cementu byl také sledován vliv odležení, tedy doby od mletí, na výsledné fyzikálně-mechanické vlastnosti a průběh hydratace. Pucolánová aktivita vybraných materiálů byla sledována vyhodnocením reakce s CaO pomocí DTA analýzy.

KLÍČOVÁ SLOVA

Cement, vysokorychlostní mlýn, mechanická aktivace, pucolánová aktivita, doba odležení, cihelný prach, skelný recyklát, krystalická struska.

ABSTRACT

This diploma thesis mainly tracks the effect of grinding technology on the final properties of portland cement and selected pozzolanic materials. For grinding of portland cement, was also observed the effect of storage time on the final mechanical properties and hydration process. Pozzolan activity of selected materials was monitored by evaluation of the reaction with CaO by differential thermal analysis.

KEYWORDS

Cement, high-speed grinding, mechanical activation, pozzolanic activity, storage time, brick dust, glass recycle, crystalline slag.

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

Bc. Václav Hladík *Vliv různé technologie mletí a mechanické aktivace na vlastnosti hydraulických pojiv*. Brno, 2017. 99 s., 5 s. příl. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Karel Dvořák, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 11. 1. 2018

Bc. Václav Hladík
autor práce

PODĚKOVÁNÍ

Chci poděkovat zejména vedoucímu mé práce doktoru Dvořákovi, který mi velice pomohl s celkovým konceptem práce i při vyhodnocování výsledků. Cením si toho, že si na mne udělal čas i v období léta a mezi svátky, a tak jsem mohl práci s klidem dokončit. Velký dík patří také všem zaměstnancům výzkumného centra AdMaS a ústavu THD, bez jejichž pomoci bych jen stěží mohl provést praktickou část. Nemohu zapomenout ani moji rodinu a manželku, která mi vytvořila podmínky k tomu, abych vůbec práci mohl vytvářet.

V Brně dne 11. 1. 2018

Bc. Václav Hladík
autor práce

1 OBSAH

1	OBSAH	8
2	ÚVOD	11
3	TEORETICKÁ ČÁST	12
3.1	MLECÍ PROCES	12
3.1.1	ÚČINNOST MLETÍ.....	12
3.1.2	INTENZIFIKÁTORY MLETÍ	13
3.1.3	DRUHY MLÝNŮ.....	13
3.1.3.1	KULOVÝ MLÝN	14
3.1.3.2	MÍCHACÍ MLÝN (ATTRITOR, STIRRED MEDIA MILL)	14
3.1.3.3	KOLÍKOVÝ MLÝN - DISMEMBRÁTOR, DESINTEGRÁTOR.....	16
3.1.3.4	VIBRAČNÍ MLÝN (PRSTENCOVÝ, DISKOVÝ, MLÝN S KROUŽKY).....	17
3.1.3.5	PLANETOVÝ MLÝN	18
3.2	CEMENT	20
3.2.1	HYDRAULICKÝ MODUL	20
3.2.2	SILIKÁTOVÝ MODUL	20
3.2.3	HLINITANOVÝ MODUL.....	21
3.2.4	MODUL AGRESIVITY	21
3.2.5	MODUL VÝVINU TEPLA (KALORICKÝ MODUL)	21
3.2.6	STUPEŇ SYCENÍ PODLE LEE PARKERA	22
3.3	VÝROBA CEMENTU	23
3.4	MLETÍ CEMENTU	24
3.4.1	PRINCIP MECHANICKÉ AKTIVACE.....	24
3.4.2	ROZDÍL MEZI "POUHÝM" MLETÍM A MECHANICKOU AKTIVACÍ	26
3.4.3	MECHANICKÁ AKTIVACE CEMENTU.....	27

3.5	DRUHOTNÉ SUROVINY	29
3.5.1	<i>PUCOLÁNY</i>	29
3.5.2	<i>SKELNÝ RECYKLÁT</i>	29
3.5.3	<i>STRUSKA</i>	31
3.5.3.1	MECHANICKÁ AKTIVACE STRUSKY	31
3.5.4	<i>POPÍLEK</i>	32
3.5.4.1	MECHANICKÁ AKTIVACE LÉTAVÉHO POPÍLKU	32
3.5.5	<i>CIHELNÝ PRACH</i>	33
3.5.5.1	PUCOLÁNOVÁ AKTIVITA CIHELNÉHO PRACHU	35
3.6	RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA	36
3.6.1	<i>VYHODNOCOVÁNÍ RTG DIFRAKČNÍ ANALÝZY</i>	37
3.7	DIFERENČNÍ TERMICKÁ ANALÝZA	38
3.7.1	<i>VYHODNOCOVÁNÍ DTA ANALÝZY</i>	38
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	39
4.1	POUŽITÉ PŘÍSTROJE	39
4.2	ČÁST PRVNÍ - MECHANICKÁ AKTIVACE PUCOLÁNŮ.....	40
4.2.1	<i>CÍLE PRVNÍ ČÁSTI</i>	40
4.2.2	<i>METODIKA A POSTUP PRVNÍ ČÁSTI</i>	40
4.2.2.1	POUŽITÉ MATERIÁLY.....	42
4.2.2.2	PŘÍPRAVA MATERIÁLU.....	42
4.2.2.3	POSTUP MLETÍ V PLANETOVÉM MLÝNU	42
4.2.2.4	POSTUP MLETÍ VE VIBRAČNÍM DISKOVÉM MLÝNU	45
4.2.2.5	VYHODNOCOVÁNÍ DTA ANALÝZY	46
4.2.2.6	VYHODNOCOVÁNÍ MELITELNOSTI	48
4.3	VÝSLEDKY MĚŘENÍ - MECHANICKÁ AKTIVACE PUCOLÁNŮ	49
4.3.1	<i>MATERIÁLOVÁ CHARAKTERISTIKA</i>	49
4.3.1.1	KERAMICKÁ TVAROVKA	49
4.3.1.2	TABULOVÉ SKLO.....	50
4.3.1.3	STRUSKA	51

4.3.1.4	B STRUSKA	52
4.3.2	JEMNOST MLETÍ.....	53
4.3.3	VÝSTUPY Z DTA ANALÝZY.....	54
4.3.4	VÝSTUPY Z RTG ANALÝZY.....	68
4.4	ČÁST DRUHÁ - MECHANICKÁ AKTIVACE CEMENTU	70
4.4.1	CÍLE DRUHÉ ČÁSTI.....	70
4.4.2	METODIKA A POSTUP DRUHÉ ČÁSTI.....	71
4.4.2.1	POUŽITÉ MATERIÁLY	73
4.4.2.2	PŘÍPRAVA MATERIÁLU.....	73
4.4.2.3	POSTUP MLETÍ V DESINTEGRÁTORU	73
4.4.2.4	POSTUP MLETÍ V KULOVÉM MLÝNU	74
4.4.2.5	POSTUP PŘÍPRAVY A UMRTVOVÁNÍ VZORKŮ.....	75
4.5	VÝSLEDKY MĚŘENÍ - MECHANICKÁ AKTIVACE CEMENTU	77
4.5.1	JEMNOST MLETÍ.....	77
4.5.2	FYZIKÁLNĚ-MECHANICKÉ VLASTNOSTI	78
4.5.3	POROVNÁNÍ MLECÍCH TECHNOLOGIÍ Z HLEDISKA PEVNOSTÍ.....	82
4.5.4	PRŮBĚH HYDRATACE	84
4.5.5	VLIV MĚRNÉHO POVRCHU CEMENTU NA VÝSTUP Z RTG ANALÝZY	86
5	ZÁVĚR A DISKUSE.....	88
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	91
7	SEZNAM OBRÁZKŮ TABULEK A GRAFŮ.....	96
7.1	SEZNAM OBRÁZKŮ	96
7.2	SEZNAM TABULEK	97
7.3	SEZNAM GRAFŮ	98
8	SEZNAM PŘÍLOH	99
9	PŘÍLOHY	100

2 ÚVOD

V poslední době je velice často diskutovaným tématem tendence snižování emisí CO_2 , které vznikají při výrobě cementu. Existuje mnoho variant, které přímo omezí množství emisí. O těchto variantách, ale i o nepřímých variantách, hovoří vědecké články a studie z celého světa. Jako příklad uveďme článek [1], který hned v úvodu potvrzuje, že se v posledních letech považuje za důležité snížit emise vznikající při výrobě cementu. Jednou z možností, jak snížit emise CO_2 , NO_x , SO_x a dalších látek, je mechanická aktivace, která umožní díky zvýšení reaktivity slínku vytvářet směsné cementy vysoké kvality. Nahrazení určitého procenta cementu materiály jako je létavý popílek, struska, a další, má významný vliv na ekologii výroby cementu. Nemůžeme tedy přímo snížit emise při výrobě cementu, ale můžeme je nepřímo snížit ve vztahu na jednotku množství výsledného směsného cementu stejných, nebo lepších vlastností než čistého portlandského cementu[1].

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 MLECÍ PROCES

Mlecí proces je důležitou součástí mnoha technologických postupů v oblastech stavebnictví, ale i jiných oblastech průmyslu. Jedná se o jednu operaci z uceleného celku úprav surovin. Od natěžené suroviny se k jemnozrnnému materiálu dostaneme zejména pomocí drcení, třídění a mletí[2].

Základní principy drcení a mletí jsou tlak, stříh, úder, ohyb a kombinace těchto namáhání. Všechny drtiče a mlýny mají charakteristický stupeň zdobnění, který vyjadřuje poměr zrnitosti vstupního materiálu k zrnitosti produktu. Nejvýhodnější je velký stupeň zdobnění, neboť k velkému zdobnění materiálu není nutno používat více zařízení[2].

Za mletí považujeme rozpojování materiálu na částice menší než 1,25 mm. Mletí ve výrobě cementu se provádí nejčastěji v kulových a středoběžných mlýnech. Mletí je jedním z nejnáročnějších a nejnákladnějších výrobních procesů[9].

3.1.1 ÚČINNOST MLETÍ

Mlecí proces je definován veličinami jako měrná povrchová práce, nebo měrný mlecí odpor. Měrná povrchová práce je definovaná jako práce, která je nutná vynaložit na zvětšení měrného povrchu látky. Jednotková měrná povrchová práce je tedy práce nutná na zvětšení měrného povrchu o jednu jednotku, například podle [9] o 1 cm^2 [9].

Měrný mlecí odpor v sobě zahrnuje veškeré vlastnosti suroviny ovlivňující mletí jako tvrdost, houževnatost, křehkost, vlhkost, lepivost a další. Tyto vlastnosti souhrnně nazýváme melitelnost[9].

Účinnost mletí je pak definovaná jako poměr měrné povrchové práce oproti měrnému mlecímu odporu. Tyto veličiny musí být převedeny na stejnou jednotku, z čehož získáme účinnost mletí v jednotce J/g[9].

3.1.2 INTENZIFIKÁTORY MLETÍ

Zpravidla to bývají různé povrchově aktivní látky, nebo provzdušňující látky, které dokážou zkrátit zdrobňovací proces o 10 až 30 %, nebo dosáhnout většího zdrobnění, než bez přídavku intenzifikátoru za stejnou dobu mletí. Intenzifikátory mletí také mohou zvýšit maximální dosažitelný měrný povrch látky.

Jako vhodné látky udává publikace [24]:

Trietanolamin,
sulfitové výpalky,
dietylénglykol,
polyglykol,
rašelina,
některé druhy uhlí nebo koksu.

Jejich princip lze vysvětlit tím, že zabrání shlukování zrn, a tak se nevynakládá zbytečná energie na rozdruzování shluků již rozdruzených částic. Energie je tedy efektivněji využita[24].

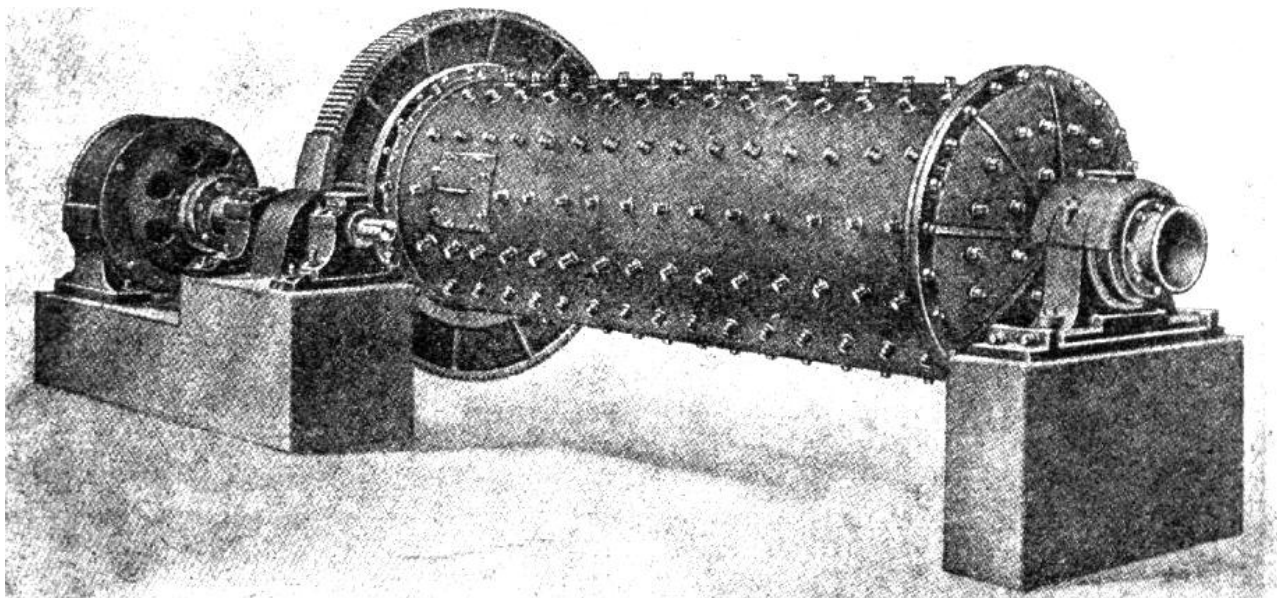
3.1.3 DRUHY MLÝNŮ

Mlýny dělíme podle [9] na:

- | | |
|--|---------------|
| - Kulové (<i>bubnové, troubové</i>), | - kolové, |
| - kyvadlové, | - prstové, |
| - kuloběžné, | - válcové, |
| - kolíkové, | - svorníkové, |
| - kladivové, | - tlukadlové, |
| - metací, | - kotoučové. |

Na následujícím obrázku č. 1 je znázorněn kulový mlýn.

3.1.3.1 Kulový mlýn



Obr 1. Kulový mlýn[3]

Kulový mlýn funguje na principu odstředivé síly, kdy je mletý materiál umístěn do mlýnu společně s mlecími tělesy, která jsou vynášena rotujícím pohybem vzhůru a po dosažení určité výšky padají. Při padání dochází k mletí úderem, tlakem a roztíráním[4] [2] [5].

Mlecí tělesa bývají zpravidla ocelové koule, mohou to ale být také porcelánové nebo čedičové koule. Čedičové koule se používají pro mletí bílého cementu. Kulový mlýn často bývá rozdělen na více komor, kde dochází vlivem rozdílné velikosti mlecích těles k rozdílnému mletí. Pro jemnější mletí mohou být použity ocelové duté válečky, tzv. Cylpebsy[5].

Kulový mlýn je třeba pomocí otáček seřídit tak, aby docházelo k efektivnímu mletí suroviny. Pokud jsou otáčky příliš nízké, mlecí tělesa se spíše převalují a nedochází tak k narušování materiálu pomocí tlaku a úderu. Pokud jsou otáčky příliš vysoké, odstředivá síla překoná gravitační, a tak mlecí tělesa zůstávají u vnitřní stěny mlýnu[2].

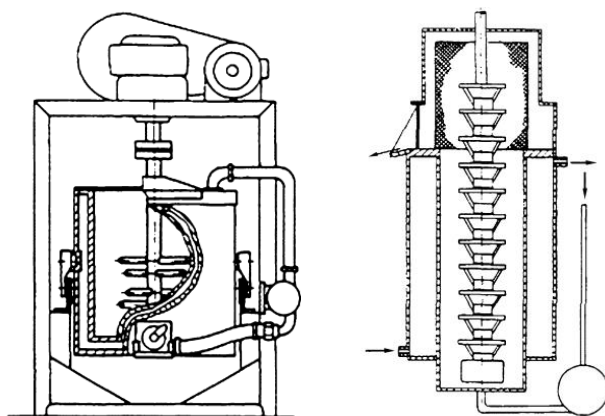
3.1.3.2 Míchací mlýn (attritor, stirred media mill)

Další typ mlýnu, který používá mlecí tělesa. Jedná se o mlýn, kterým se dosahuje enormní zjemnění materiálu, v některých případech až na úroveň nanočástic. Možností dosáhnout stabilní suspenze nanočástic pomocí tohoto mlýnu se zabývá například

studie[8], která, za určitých podmínek, jako rychlost otáček, druh mlecích těles a další, prokázala dosažení velikosti částic pod 10 nm.

Princip tohoto mlýnu je takový, že se komora naplní mlecími tělesy a těm dodávají energii rotující míchadla. Tento druh mlýnu bývá orientovaný vertikálně. Mlecí komora je naplněna mlecími tělesy nejčastěji kulového tvaru a mletý materiál bývá suspendován v kapalině. Pomocí čerpadel pak může být suspenze recirkulována, dokud není dosaženo požadovaného zjemnění[7].

Později byly vyvinuty obdobné vysokorychlostní mlýny, které používají jako mlecí tělesa tvrdý jemnozrný písek. Limitující byl vznik víru při vysokých otáčkách takového mlýnu, což mělo za následek opět snížení efektivity mletí, a tak byly vyvinuty mlýny, které pracují pod tlakem bez přítomnosti plynné fáze[7].



Obr 2. Attritor[7]

3.1.3.3 Kolíkový mlýn - dismembrátor, desintegrátor



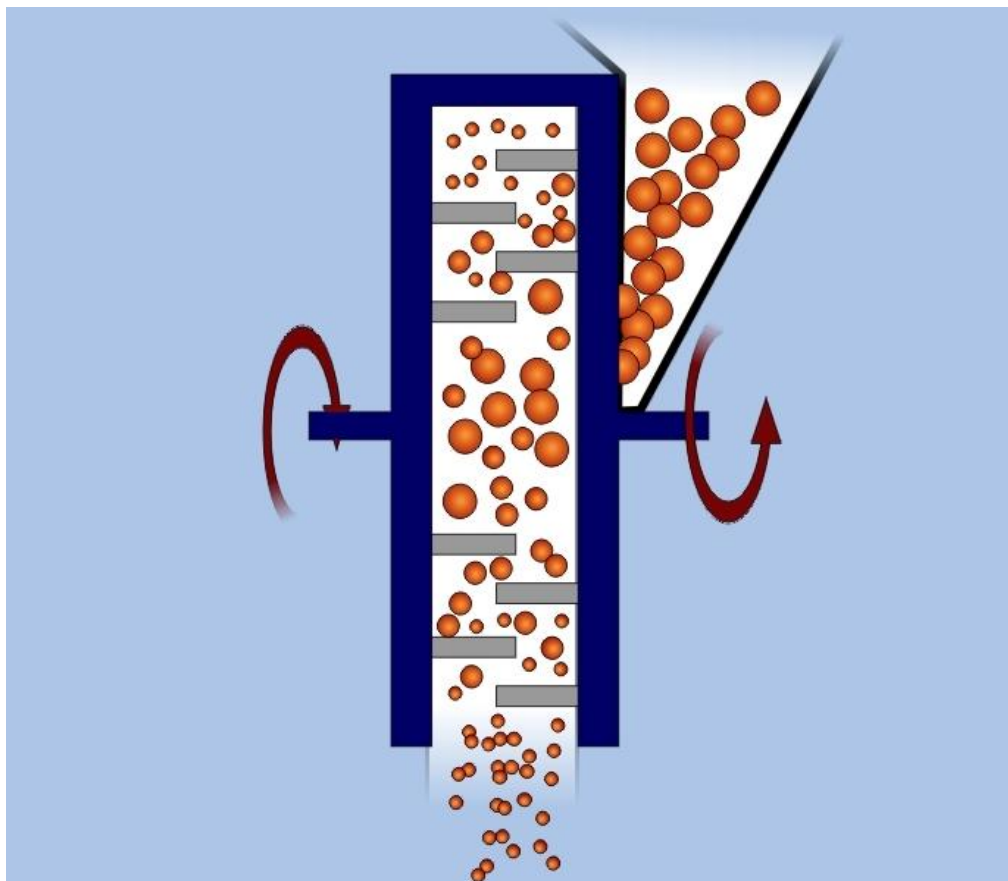
Obr 3. Kolíkový mlýn firmy Prokop[27]

Kolíkový mlýn funguje na principu dvou rotujících, proti sobě orientovaných kotoučů, ze kterých vystupují kolíky zjednodušeně řečeno tak, aby se při rotaci těsně mýjely. Díky této konstrukci je možné v takových mlýnech provádět mletí jak suché sypké, látky, tak také kapaliny, nebo pasty.

Mlýny se pak uzpůsobují na druh mletí konstrukčním řešením, přičemž hmota, která je vsypávána do mlýnu za účelem pomletí, je do mlýnu vtahována gravitací. Zároveň na hmotu působí i podtlak, který může být vyvozen kolíkovým a komůrkovým řešením kotoučů, i externím vzduchovým odtahem s následnou filtrací jemných částic. Princip mletí částic využívá odstředivou sílu, přičemž částice přivedená do středu mezi mlecí kotouče je tedy odváděna odstředivou silou mezi kolíky, kde je výrazně zdrobňována a následně odstředivě odtahována.

Podle konstrukce kolíkových mlýnů je patrné, že je limitovaná velikost vstupující suroviny. Dále se musí dbát na to, aby nedocházelo k ucpávání mlýnu nadbytkem surovin. K tomuto účelu většinou slouží regulovaná vstupní klapka. Mezi nevýhody mlýnů tohoto typu patří zejména zahřívání a časté opotřebování mlecích těles, které snižuje účinnost

mletí. Zároveň existuje více druhů těchto kolíkových mlýnů. Pokud je konstrukčně jeden mlecí kotouč statický (stator) a druhý rotuje (rotor), nazýváme mlýn dismembrátorem. Pokud mají vlastní pohon a hřídel oba mlecí kotouče, tedy oba rotují protisměrně proti sobě, pak takové mlecí zařízení nazýváme desintegrátor[27][28].



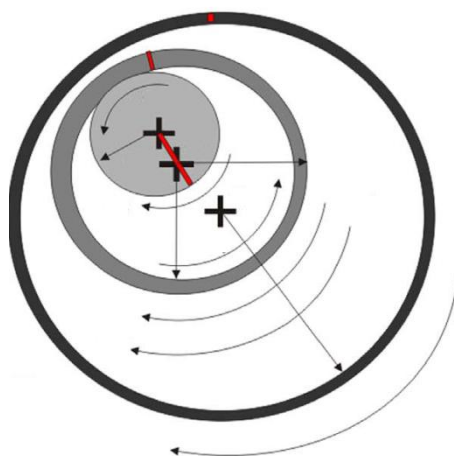
Obr 4. Zdrobňování v desintegrátoru [28]

3.1.3.4 Vibrační mlýn (prstencový, diskový, mlýn s kroužky)

Mlýn je známý zejména jako mlecí systém pro laboratorní mletí anorganických materiálů. Ve srovnání s ostatními druhy mlýnů dosahuje velkého zdrobnění zrn v krátkém čase mletí. Pro rozmělnění využívá nejvíce efektu tření.

Práce [34] popisuje, jak se laboratorní vibrační mlýn používá pro stanovení součinitelů tření u sypkých materiálů v průběhu mletí. "Prstencové" vibrační mlýny se skládají z válcové nádoby a mlecích těles, což jsou válce a kroužky vyrobené z odolných materiálů. Mlecí tělesa se pohybují oscilačním pohybem způsobeným excentricitou hmoty

umístěné na ose motoru válce. Publikace nabízí model, pomocí kterého je možné měřit spotřebovanou energii vloženou do zdrobnění a do neefektivního odpadního tepla[34].



Obr 5. Pohyby ve vibračním diskovém mlýnu[34]

3.1.3.5 Planetový mlýn

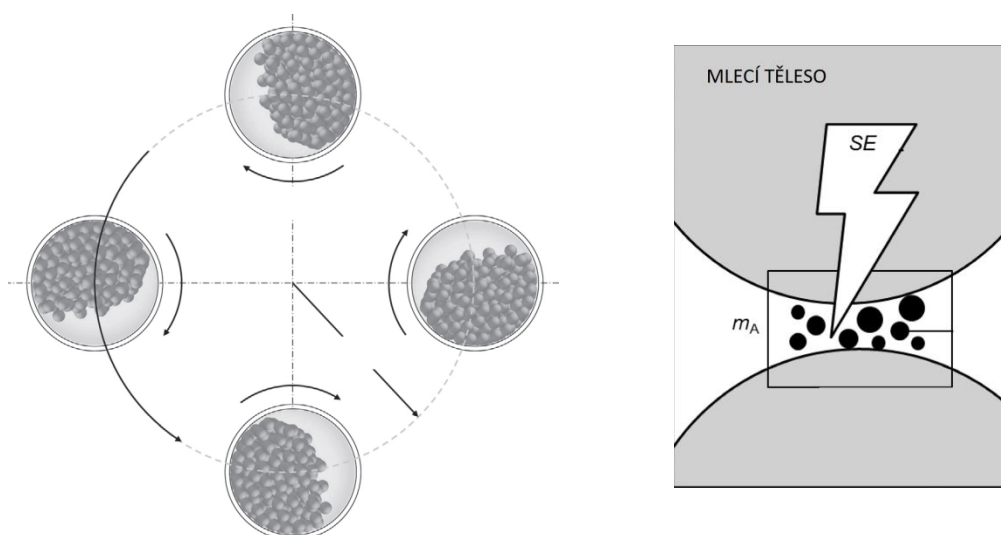
Při mletí v planetových mlýnech je vzorek vkládán do mlecí misky společně s mlecími tělesy. O planetovém mlýnu by se tak dalo říct, že se jedná o druh kulového mlýnu. Mlecí misky se upevní do mlýnu a při spuštění mletí se vysokou rychlostí otáčí kolem své osy, přičemž zároveň rotují v protisměru kolem osy středu mlýnu. Pohybu, který se zde vykonává, se říká také planetový pohyb a odtud tedy plyne název planetový mlýn.

Při tomto pohybu dochází k dodání výrazné energie mlecím tělesům, které vzorek melou třecím pohybem o stěnu mlecí nádoby. U běžných mlýnů se pohybujeme u otáček okolo 800 za minutu, nové mlýny nabízí ale klidně i 1100 otáček za minutu. Pokud tedy o planetovém mlýnu uvažujeme jako o kulovém mlýnu, tak u klasického kulového mlýnu dochází ke zrychlení mlecích těles pouze působením gravitačních principů, oproti tomu v planetovém mlýně působí i silná odstředivá síla[35][36].

Článek [35] vysvětluje vysokou efektivitu mletí v planetovém mlýnu PULVERISETTE 7. Lze dosáhnout nanočástic, které jsou požadovány v čím dál více technických oborech. Planetový mlýn je tak vhodný například pro potřeby farmaceutického průmyslu, nebo potřeby v chemickém průmyslu. Jako testovací vzorek pro zjištění efektivity nového typu mlýnu PULVERISETTE 7 byl použit jemný Al_2O_3 , o velikosti částic 20 μm . Byla zvolena mokrá technologie mletí (mletí ve vodě) a využití mlecích těles z oxidu zirkoničitého o průměru 0,5 mm. Za hodinu mletí bylo dosaženo

zjemnění na hrubost okolo 300 nm. Taková velikost částic již snadno reaglomeruje, takže pro zachování takto namletých částic se používají speciální chemické přísady, které se přidávají do suspenze[35].

Další studie [36] se zabývá tvorbou matematicko-mechanického modelu pro planetové mlýny. Snaží se stanovit podmínky namáhání meliva a vliv na zdrobnění částic. Studie prováděla simulace založené na metodě diskrétních prvků (DEM), která vnímá jako samostatné těleso všechny částice. Model je kalibrován a doplňován sérií experimentů, aby se podobal co nejvíce skutečnosti. Byly zmapovány trajektorie pohybu mlecích těles, ztráty energie a další faktory ovlivňující mletí v planetových mlýnech za pomoci prášku Al_2O_3 . Pro nejefektivnější mletí studie doporučuje poměr plnění mlecí nádoby 0,5. Intenzita zdrobnění se velice mění s velikostí mlecích těles a s rychlostí otáčení[36].



Obr 6. Pohyb mlecí tablety a mlecích těles v planetovém mlýnu (vlevo), účinky mlecích těles na melivo (vpravo)[36]

3.2 CEMENT

Portlandský cement je maltovina, která je získávána z jemné rozemleté surovinové směsi definovaného složení, jejího následného výpalu alespoň do slinutí, prudkého ochlazení a následného mletí na požadovanou jemnost. Důležitou složkou přidávanou do každého portlandského cementu je sádrovec snižující rychlost tuhnutí cementu. Obvyklá dávka sádrovce je okolo 5 %.

Kombinací portlandského cementu s dalšími látkami vznikají cementy směsné. Pro snížení nákladovosti výroby nebo zlepšení určitých vlastností se používá často struska, tras, popílek a další.

Základní suroviny pro výrobu cementu jsou různé druhy vápenců, křídý, hlíny, vysokopecní strusky a další. Předně se snažíme dosáhnout správný poměr požadovaných oxidů (CSAF) pro tvorbu slínkových minerálů v surovině. Pro sestavování a kontrolu surovinových směsí byly sestaveny některé moduly[24]:

3.2.1 HYDRAULICKÝ MODUL

$$M_H = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

Za dobré cementy se považují cementy s tímto modulem v rozmezí od 1,9 do 2,2. Cementy s hydraulickým modulem větším než 2,4 jsou pak zpravidla objemově nestálé. Dále je udáváno, že cementy s vysokým hydraulickým modulem mají vyšší obsah C_3S a C_3A , což se projevuje vysokými počátečními pevnostmi a rychlejším vývinem hydratačního tepla. Zpravidla tyto cementy nebývají příliš odolné vůči agresivním látkám[24].

3.2.2 SILIKÁTOVÝ MODUL

$$M_S = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

Silikátový modul většinou kolísá v rozmezí od 1,7 až 2,7. Čím je silikátový modul vyšší, tím hůře se surovinové směsi vypalují. Často u vysokého silikátového modulu

cementy pomalu tuhnou a mají dobrou chemickou odolnost. Modul neovlivňuje objemovou stálost cementů[24].

3.2.3 HLINITANOVÝ MODUL

$$M_A = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

Většinou kolísá v rozmezí od 1,5 až 2,5. U bílých cementů ovšem bývá klidně vyšší než 8. Modul hodnoty 0,64 se pak objevuje u takzvaných brownmilleritických cementů, které se jinak nazývají cementy Ferrari, kde na jednu molekulu Al_2O_3 připadá jedna molekula Fe_2O_3 . U takových cementů vzniká velké množství C_4AF . Brownmilleritické cementy jsou velice chemicky odolné[24].

3.2.4 MODUL AGRESIVITY

$$M_{AG} = \frac{SiO_2 + Fe_2O_3}{CaO + Al_2O_3 + MgO}$$

Modul agresivity je podíl oxidů, které zvyšují chemickou odolnost vůči oxidům, které snižují chemickou odolnost. Se zvyšujícím se modulem agresivity také roste odolnost vzniklého cementu. U portlandských cementů se udává, že by měla být jeho hodnota vyšší než 0,3[24].

3.2.5 MODUL VÝVINU TEPLA (KALORICKÝ MODUL)

$$M_K = \frac{C_3S + C_3A}{C_2S + C_4AF}$$

Zpravidla dosahuje hodnot v rozmezí 0,3 až 1,8. S rostoucím kalorickým modulem roste vývin hydratačního tepla za současného snižování chemické odolnosti. Slínkové minerály, C_3S a C_3A , mají tedy velký vývin hydratačního tepla a slínkové minerály C_2S a C_4AF mají naopak malý vývin hydratačního tepla[24] [25].

3.2.6 STUPEŇ SYCENÍ PODLE LEE PARKERA

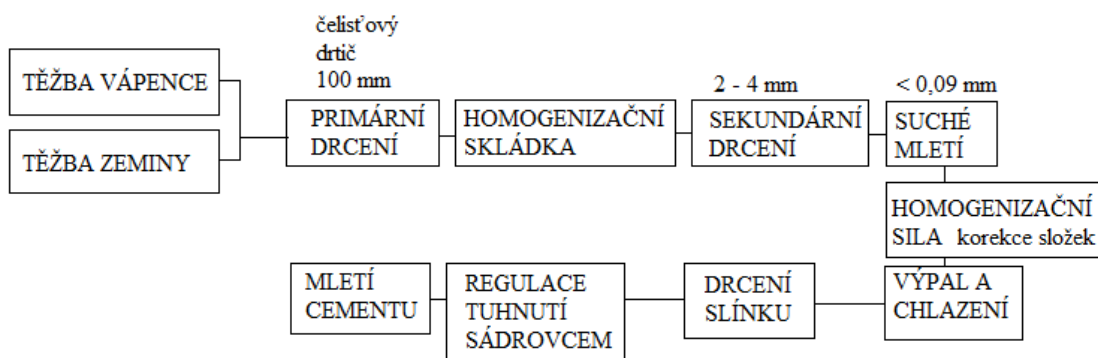
$$S_s = \frac{100 \cdot CaO}{2,8 \cdot SiO_2 + 1,1 \cdot Al_2O_3 + 0,7 \cdot Fe_2O_3}$$

Stupeň sycení udává poměr skutečného obsahu CaO k potřebnému obsahu na zreagování s příslušnými oxidy SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃. Prof. Ing. Dr. František Vavřín [24] udává, že čím je stupeň sycení vápnem vyšší, tím je ve slínku přítomno více C₃S a C₃A. Takové cementy jsou vysokohodnotné, nebo alespoň mají vysoké počáteční pevnosti. Nízký stupeň značí menší vývin hydratačního tepla, avšak vyšší odolnost vůči agresivním vodám a malé smrštění[24][25].

3.3 VÝROBA CEMENTU

Suchý způsob výroby portlandského cementu v dnešní době převládá, a tak se zmíním pouze o této výrobní technologii. Velmi zjednodušeně se v následujícím odstavci pokusím popsat suchou výrobní technologii.

Při suché výrobní technologii se nejprve natěží surovina. Vápenec a zemina se drtí a mele v mlýnech za současného ohřevu a tedy vysušování. Následně se suroviny dopraví do zásobníků, kde se homogenizují a lze ještě zkorigovat jejich chemické složení. Poté se suroviny převedou do přehříváče, pokračují do krátké rotační, nebo šachtové pece, kde se vypalují až na 1450 °C. Vzniklý slínek se v chladičích rychle ochlazuje, aby slínkotvorné oxidy zůstaly ve formě požadovaných slínkových minerálů. Následně se slínek drtí a mele na požadovanou jemnost. Složení slínku se dále koriguje sádrovcem v dávce okolo 5 % z důvodu zpomalení tuhnutí. Od této chvíle se již dá hovořit o cementu. Cement se dále mísí s latentně hydraulickými látkami, jako je vysokopecní struska, s pucolány, někdy dokonce i s inertními látkami. Mísením se získává směsný cement[5].



Obr 7. Schéma suché výrobní technologie cementu [5]

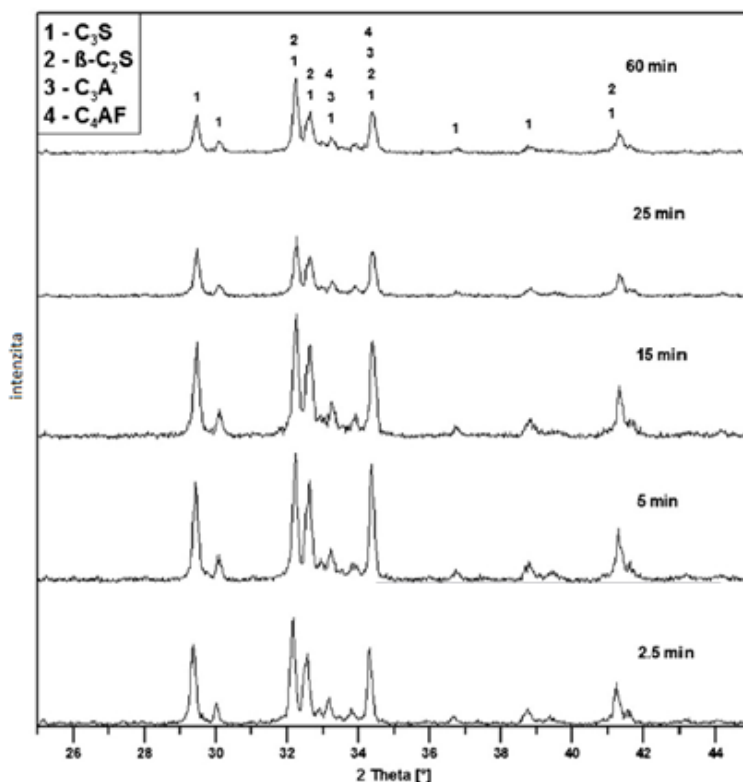
3.4 MLETÍ CEMENTU

Vlastní mletí lze provádět v otevřeném nebo uzavřeném okruhu, dále je možno použít intenzifikátor mletí. V současné době probíhá mletí spíše na oběhových mlýnících. Oběhové mlýnice s oběhem mají zpravidla dva trubnaté mlýny, vzdušný třídič a dva cyklony. Princip oběhové mlýnice lze popsat tak, že surovina přiváděná do mlýnu se po jistou dobu mele, pak odchází do třídiče, kde dojde k roztrídění na požadovanou frakci a materiál tvořený příliš velkými částicemi se následně vrací zpět do mlýnu. Naopak materiál dostatečně zdrobněný postupuje dále v technologickém zpracování. Tento druh mlýnice se uplatňuje zejména z důvodu větší efektivity, protože čekat na domletí poslední velké částice by bylo časově náročné. Lze tak dosáhnout kontinuálního mlecího procesu[24].

3.4.1 PRINCIP MECHANICKÉ AKTIVACE

Princip mechanické aktivace je známý již po delší dobu. K. Tkáčová a kolektiv autorů odborných publikací se mnoha články po několik let zabývá mechanickou aktivací materiálů. Nejdříve je potřeba si stanovit, co vlastně považujeme za mechanickou aktivaci materiálu při zdrobňování, neboť tento termín je používán často v jiných souvislostech. V publikaci [11] považují mechanickou aktivaci za jev, který lze stanovovat pouze na materiálu o stejném měrném povrchu a hodnotí se jeho výsledné vlastnosti, jak je vidět na principu prováděného experimentu. Z. Sekulic a kolektiv mleli portlandský cement na různých mlýnech na přibližně 400 m²/kg a následně hodnotili výsledné pevnosti v závislosti na typu mlýnu. Přidanou hodnotu pevnosti, v jejich případě přírůstek 10 MPa na 28 denních pevnostech, přisuzují právě principu mechanické aktivace[10] [11].

Oproti tomu v člancích [1] a [6] hodnotili mechanickou aktivaci na základě deformace vnitřní struktury materiálu, jak je patrné z diagramů RTG analýzy (Obr. 8) [1] [6].



Obr 8. Diagramy RTG analýzy[6]

Z diagramů (Obr. 8) je patrný pokles intenzity při delší době mletí, který značí mechanickou aktivaci. Materiál by měl obsahovat menší krystaly a větší množství amorfni reaktivní fáze. Pokud je následně hodnocena pevnost materiálu bez úvahy samotného měrného povrchu materiálu, je v efektu mechanické aktivace započítán s mechanickou aktivací současně i efekt vyšších pevností dosažený zvětšením měrného povrchu látky. Máme tu tedy různé pohledy na mechanickou aktivaci[6].

Při pochopení principu mechanické aktivace se tedy musíme vrátit do fyzikálních teorií hmoty a zdrobňování materiálu, přičemž obvykle je principem mletí snížení velikosti částic materiálu, jinak definováno také zvýšením měrného povrchu materiálu. Za nejlepší pokus o jednotný výklad toků energie při mletí byl v článku[10] považován model od P.A. Thiessena z roku 1979, dále pak Rittingerův energetický zákon z roku 1867, doplněný konceptem zavedení povrchové energie do mechaniky kontinua (Griffith 1920), který se

ale oproti modelu od P.A. Thiessena snáze aplikuje na zdobňování hrubé nebo střední velikosti částic[10].

3.4.2 ROZDÍL MEZI "POUHÝM" MLETÍM A MECHANICKOU AKTIVACÍ

Již delší dobu je prokázáno[24], že vyšší měrný povrch přináší tyto výhody:

- Rychlost hydratace – Rychlost hydratace je vyšší s vyšším měrným povrchem cementu. Tedy čím menší dosáhneme částice cementu, tím rychlejší bude tvorba hydratačních produktů.
- Počáteční pevnost – Počáteční pevnost se zvýší se zvyšujícím se měrným povrchem cementu.
- Konečná pevnost – Konečné pevnosti se také zvýší se zvyšujícím se měrným povrchem cementu.
- Vývin hydratačního tepla – Vývin hydratačního tepla se zvýší se zvyšujícím se měrným povrchem cementu.
- Zpracovatelnost malt a betonů – Jemnější cement má pozitivní vliv na zpracovatelnost malt a betonů.

Zároveň ale dochází k nevýhodám:

- Cena – Cena se neúměrně zvyšuje v porovnání se zvyšujícím se měrným povrchem.
- Množství záměsové vody – Množství záměsové vody do malt a betonů se zvyšuje a tím se zvyšuje riziko odlučování vody.
- Smrštění – U jemněji mletých cementů dochází k většímu smrštění, přičemž v důsledku smrštění je vyšší riziko tvorby trhlin.
- Skladování – Skladovatelnost jemně mletého cementu je kratší, protože jemněji mletý cement má větší sklon k hrudkovatění a je reaktivnější, tudíž citlivější ke vzdušné vlhkosti[24].

Mechanická aktivace je složitý proces změny struktury a současně termodynamický stav pevných částic. Jev je v souladu se zákonem o zachování energie a současně analogicky s prvním termodynamickým zákonem, kde energie v izolované soustavě nemůže samovolně vznikat ani zanikat. Energie se může pouze měnit, tedy mechanická energie například může přecházet na teplo. Materiál si můžeme představit jako izolovanou

soustavu, která je ovlivněna mlecím procesem, který dodává určitou energii do soustavy. Přidaná energie soustavě se může přeměnit na různé druhy energie. Jednou z energií, na kterou se přidaná energie z mlecích těles přemění, může být entalpie mletého materiálu. Přebytná entalpie materiálu se může stanovit kalorimetrickými metodami hydratačních, nebo jiných chemických reakcí[10].

Podle výpočtů jsou nejdůležitějším nositelem energie amorfnní částice aktivovaných látek. Úspěšné dosažení amorfizace látky je kombinace mnoha faktorů, jako je míra namáhání materiálu, chemismus látky a podobně. Nejdůležitějším faktorem při amorfizaci látek je efektivita přenosu energie mlýnem[10].

Vztahem a rozdílem mezi jemným mletím a mechanickou aktivací se zabývala i publikace V. V. Boldyreva s S. V. Pavlovem a E. L. Goldbergem[12]. Mlecí proces rozděluje na hrubé mletí, jemné mletí a mechanickou aktivaci. Připouští ale, že nelze použít takto jednoduché měřítko, neboť se jedná o složitější fyzikální pozadí celého mlecího procesu. Mechanická aktivace může probíhat i současně s jemným mletím[12].

Experiment prokázal existenci mlecího limitu a uplatnění fyzikálního principu křehkého a tvárného lomu. V závislosti na velikosti zrna, způsobu zatěžování, teplotě a chemickém složení záleží, zda dojde ke křehkému nebo tvárnému porušení zrna. Křehké porušení zrna nastane u dostatečně velkých částic, tvárné u nejjemnějšího mletí. Přejít mezi křehkým a tvárným, neboli plastickým lomem, můžeme považovat za jakýsi limit mletí materiálu. Aby došlo k aktivaci materiálu, musíme překonat tento přechod mezi křehkým a tvárným lomem, což nám musí umožnit použité mlecí zařízení[12].

Pro dosažení aktivace je tedy nutné splnit dvě podmínky. První podmínkou je velikost částic, která musí být pod hranicí křehkého a tvárného přechodu. Druhá podmínka je, že musíme dosáhnout dostatečného zatížení zrn vlivem namáhání[12].

3.4.3 MECHANICKÁ AKTIVACE CEMENTU

Mechanickou aktivací cementu se zabýval článek[1], který prováděl experiment mechanické aktivace pomocí vibračního mlýnu od firmy SWECO. Přesně se jednalo o mlýn Sweco vibro-energy grinding mill. Portlandský cement byl smíchán s vodou, nanosilikou, přísadami a byl mletý 5, 15, 30 a 60 minut. Experiment byl zajímavý, zejména z důvodu použití mokrého způsobu aktivačního mletí[1].

Smíchaná cementová kaše s neměnným vodním součinitelem 1,23 byla vložena do vibračního mlýnu vždy do 2 minut od prvního kontaktu vody s cementem a byla odebírána po daných časových intervalech. Hydratace aktivované cementové kaše byla zastavena ponořením do isopropylalkoholu a poté následně vysušena v sušárně. Bylo zjištěno, že aktivace cementu mletím může zvýšit rychlost hydratace a tím lze dosáhnout vyšších počátečních pevností cementové malty. U portlandského cementu byl nárůst jednodenní pevnosti v tlaku největší, a to o 32 % oproti referenčním vzorkům[1].

Mlecí proces v míchacím mlýnu (stirred media mill) je jedním z nejvíce energeticky účinných mlecích procesů pro mokré mletí. Při suchém mletí ale nastávají některé problémy. Jedním z problémů, které nastávají, je shlukování mletého materiálu a lepení na míchadla mlýnu. Experiment[6] sledoval mechanicko-aktivační efekt při ultra jemném mletí cementu v suchém stavu, za různých podmínek mletí. Souběžně byly prováděny srovnávací experimenty v kulovém mlýnu[6].

Bylo zjištěno, že zvyšování rychlosti míchacího mlýnu má za následek významný růst měrného povrchu, a to až do rychlosti 7 m/s. Nejvyšší měrný povrch při této rychlosti byl $10189 \text{ cm}^2/\text{g}$ což je $1018,9 \text{ m}^2/\text{kg}$. Následně je zvyšování rychlosti již neefektivní a dochází k poklesu měrného povrchu[6].

3.5 DRUHOTNÉ SUROVINY

Využívání odpadů se dnes již stává běžnou praxí, nicméně stále převládají obavy z hromadění některých materiálů, a proto je důležité tento problém stále řešit a zkoumat potenciální využití různých odpadů jako druhotných surovin. Článek[22] se zabýval využitím jemnozrnných příměsí různého druhu, jako příměsí do tzv. HSC betonů, tedy vysokopevnostních betonů[22].

Často používané příměsí do vysokopevnostních betonů jsou zejména mikrosilika a metakaolín, nicméně tyto materiály již mají vysokou cenu, a tak se hledají materiály obdobných vlastností s nižší cenou. Jednou z možností je využití recyklovaného skla obrazovek. Důvodem špatného uplatnění tohoto skla je vysoký obsah těžkých kovů, které mají toxický účinek na lidský organismus[22].

3.5.1 PUCOLÁNY

Pucolán je materiál na silikátové, nebo alumináto-silikátové bázi, který sám o sobě netuhne ani netvrdne na vzduchu nebo pod vodou, ale v jemné formě, za přítomnosti vlhkosti, chemicky reaguje s hydroxidy alkalických kovů a hydroxidy alkalických zemin za normálních podmínek v atmosféře, při běžných teplotách za vzniku sloučenin, které mají vlastnosti tuhnout a tvrdnout, tedy materiál získá hydraulické vlastnosti.[18].

Využitelnost pucolánů je tak velmi vysoká zejména v kombinaci s cementovým a vápenným pojivem, kde mohou pucolány využít svých získaných hydraulických vlastností. Podle historických poznatků dále můžeme považovat užití pucolánů nejen za prostředek ke zlepšení stavu životního prostředí, ale také ke zlepšení trvanlivosti a odolnosti vyráběných materiálů[18][23].

3.5.2 SKELNÝ RECYKLÁT

Odstraňování odpadního skla na skládkách je důležitou ekologickou otázkou moderní společnosti. Pořád existují bariery pro použití jemně mletého skelného recyklátu v betonu, jako je alkalicko-křemičitá reakce. Různé chemické složení skla je hlavním důvodem, proč nelze globálně znovu užít skelný recyklát při výrobě skla. Navíc lze z výrobních důvodů při výrobě skla použít jen určitou část recyklátu. Nejběžnější typy skel

jsou zejména sodno-vápenaté sklo, olovnatý křišťál, křišťálové sklo, borosilikátové sklo, a elektrické sklo, jinak nazýváno E-sklo. Vzhledem k inertní povaze skla se jedná o biologicky nerozložitelnou hmotu, takže sklo uložené na skládkách tam zůstává po velmi dlouhou dobu.

Za poslední desítky let se objevují studie, které si kladou za cíl přidávat skelný recyklát do betonu jako plnivo. Dlouhodobě se uvádí, že zařazení jemného skla do složení betonu snižuje jeho zpracovatelnost, nicméně ostatní výsledky bývají rozporuplné. Obecně lze uvést, že zařazení skla do složení betonu vede ke zvýšení pevností v tlaku, a mělo by tomu tak být z důvodu větší plochy skleněných částic, které se lépe pojí s cementovou pastou, kromě toho může dojít ke zlepšení pevností z důvodů pucolánových reakcí. V každém případě je ale pořád nutné se zabývat chemismem alkalicko-křemičité reakce.

Další možností využití skla je možnost přidávat sklo do asfaltobetonu. Studie [37] hovoří o shodě ve výsledcích při posuzování možnosti využití skla v asfaltobetonu. Drcené sklo jako plnivo nemá žádné škodlivé účinky na výsledné vlastnosti asfaltobetonu, nicméně podle některých uvedených výsledků může docházet snáze k vytěsňování asfaltu z povrchu agregované částice při vystavení vodě a tím k oslabení vazeb mezi zrný a asfaltem.

Další možností uplatnění je v posledních letech zkoumané pěnové sklo, které má slibné možnosti využití ve stavebnictví. Zejména lze toto sklo použít jako lehkou výplň, využít ho k výrobě lehkého betonu nebo jako vodní materiál pro ekologizaci vod. Při využití jako plnivo v betonu je nutné uvažovat jeho vysokou výslednou nasákavost. Shrnuté výsledky ve studii ale uvádí, že nebyly překročeny limity pro případné poškození betonu vlivem alkalicko-křemičité reakce[37].

Jako zajímavou studii uvádím článek, který se zabýval vytvářením pěnového skla za pomoci skelného recyklátu (skleněné lahve) a skořápek z vajec, které zde byly přidávány jako pěnotvorné přísady. Za pomoci regulace dávkování vaječných skořápek pak šla ovlivňovat pevnost a velikost pórů[38].

Využitím skla jako přísady při výrobě keramických materiálů se zabývá studie [39]. Opět se uvádí výsledky, že je nutné počítat s tím, že různá skla reagují různým způsobem. Při úvaze, zda je možné využívat skelný recyklát při výrobě cihel, jsou uvedeny názory, že se může zvýšit smrštění v průběhu výpalu, nicméně ve struktuře může dojít k vyššímu zhutnění a tím ke zlepšení fyzikálně mechanických vlastností keramické cihly. Obdobné

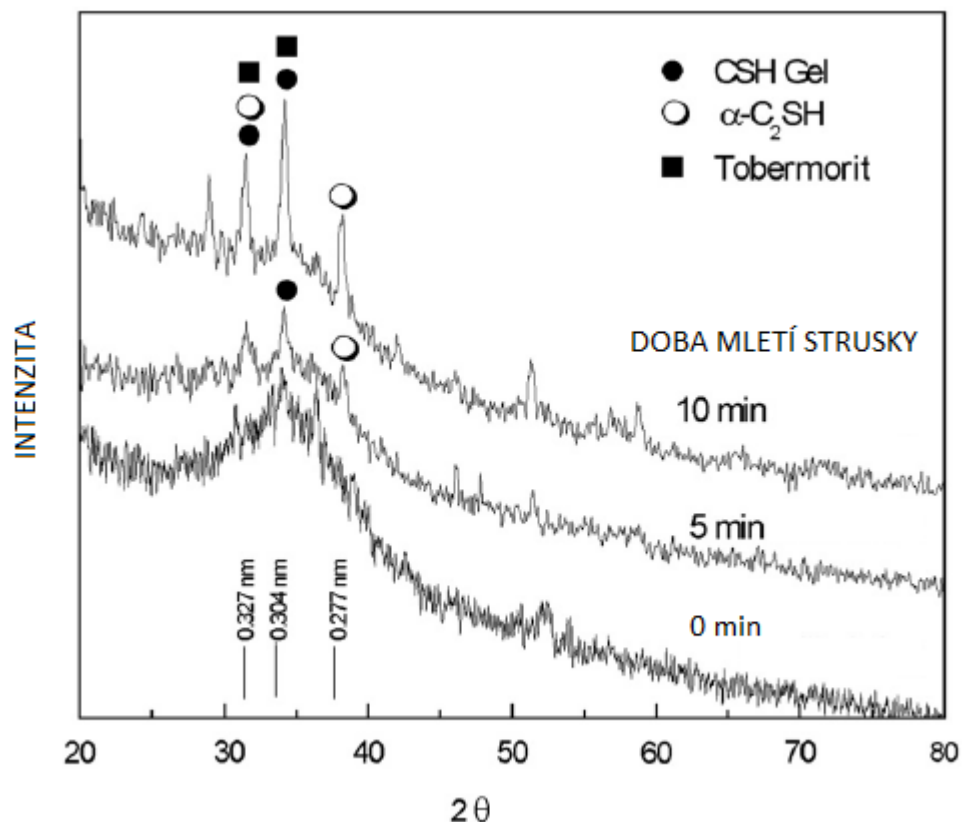
výsledky byly prezentovány u keramických dlaždic, které dosahovaly nižší pórovitost a vyšší hustotu. Dále bylo dosaženo vyšší odolnosti proti oděru. Dobrá proveditelnost je také u zavádění skelného recyklátu do výroby skelných glazur nebo englob[39].

3.5.3 STRUSKA

Struska je doprovodný produkt z hutní výroby, vznikající z přísadků struskotvorných látek při tavení rudy. Za strusku je někdy považován odpad na silikátové bázi vznikající v průmyslových pecích různého druhu. Ve stavebnictví a zejména cementářství se nejčastěji používá tzv. vysokopeční struska, která vzniká ve vysokých pecích při redukci surového železa. Běžná vysokopeční struska obsahuje v průměru 38 % SiO_2 a 42 % CaO . Z mineralogického hlediska struska obsahuje zejména melilith (až 90 %), což je izomorfní směs gehlenitu a ackermanitu[14].

3.5.3.1 Mechanická aktivace strusky

Článek [13] se zabýval mechanickou aktivací strusky míšené s cementem, v porovnání s komerčním struskoportlandským směsným cementem. K experimentu byla použita granulovaná vysokopeční struska v rozmezí 50% až 90% náhrady slínku. Struska a slínek byly aktivovány odděleně pomocí attritoru a následně v suchém stavu byly smíchány. Výsledky experimentu byly nad očekávání příznivé z hlediska pevností výsledného cementu. Až do 85 % obsahu strusky v cementu byly pevnosti jak po 1 dni tak po 28 dnech porovnatelné s referenčním komerčním cementem obsahujícím 40 % strusky stejného původu. Pro porovnání byl experiment proveden také v kulovém mlýnu, kde k aktivaci strusky nedošlo a rané pevnosti naopak poklesly. V důsledku velké reaktivity strusky došlo při vývoji mikrostruktury v průběhu hydratace ke zlepšení hydratace C_3S . Důkaz mechanické aktivace strusky můžeme vidět na Obr. 9, kde jsou vidět diagramy z RTG analýzy strusky hydratované ve vodě po dobu 28 dnů. Je patrné, že pouhých 10 minut mletí mělo výrazný vliv na vznik nových hydratačních produktů[13].



Obr 9. Diagramy RTG analýzy na strusce po 28 dnech hydratace[6]

3.5.4 POPÍLEK

Popílek je zplodina vznikající při spalování tuhých paliv, skládající se převážně z malých skelných kuliček křemičitanového skla. Získávají se usazováním v zachytných zařízeních nebo odlučovačích, které se nachází v tepelných elektrárnách. Popílků si našly v poslední době využití ve stavebnictví jako materiály vhodné na přípravu směsných cementů z důvodu jejich pucolánové aktivity, dále jako příměsi do betonu, vytváření násypů, výrobu mikropórových betonů a další. Z hlediska chemického složení jsou nejdůležitější SiO₂, jehož množství se u popílků pohybuje přibližně od 40 % do 60 %, dále pak Al₂O₃ v poměru 20 % až 30 % [14].

3.5.4.1 Mechanická aktivace létavého popílku

Článek [15] pojednává o vlivu mechanické aktivace na kvalitu cementu s přídavkem létavého popílku. Pro experiment byl použit laboratorní vibrační mlýn s kroužky. Mechanická aktivace byla prokazována porovnáním s referenčními vzorky bez přídavku

popílku. Již po třech minutách mletí se výrazně zlepšily fyzikálně mechanické vlastnosti. Zlepšily se jak 7 denní, tak i 28 denní pevnosti v tlaku. U vzorku s 20% náhradou cementu popílkem se i po třiminutovém mletí zvýšila pevnost v tlaku po 28 dnech asi o 58 % vůči neaktivované směsi portlandského cementu a 20 % popílku. Nutno ale uvést, že měrný povrch se zvýšil z 290 až na 500 m²/kg. Výsledky ale jednoznačně připomínají fakt, že portlandský cement lze při zachování stejných pevností částečně nahrazovat jinými materiály za cenu přidaného technologického kroku aktivačního mletí[15].

Zajímavý článek F. Blanca a kolektivu [16] pojednává o kombinaci mechanické a chemické aktivace popílku pro výrobu vysokopevnostních malt a betonů. Takto aktivovaný popílek by mohl nahradit mikrosiliku ve vysokopevnostních betonech. Popílek byl nejprve jemně namletý na hodnotu měrného povrchu podle Blaina okolo 1000 m²/kg. Poté se popílek proplachoval propracovaným postupem kyselinou sírovou za stálého míchání z důvodu vyluhování některých oxidů a zvýšení podílu SiO₂. Na zjištění pucolanity popílku byla použita metoda Fratine a test Chapelle. Vyhodnocoval se tedy úbytek hydroxidu vápenatého, který zůstal nezreagovaný po uplynutí reakční doby[16][17].

3.5.5 CÍHELNÝ PRACH

Cihelná drť tvoří velký podíl stavebních odpadů. Stavební recyklát je tvořen úlomky cihel, tvarovek, ale i tašek a dlaždic. Cihelný recyklát často obsahuje určité množství další hmoty jako beton a maltu. Čistý recyklát se většinou používá jako antuka, ale v drtivé míře recyklát čistý není[21].

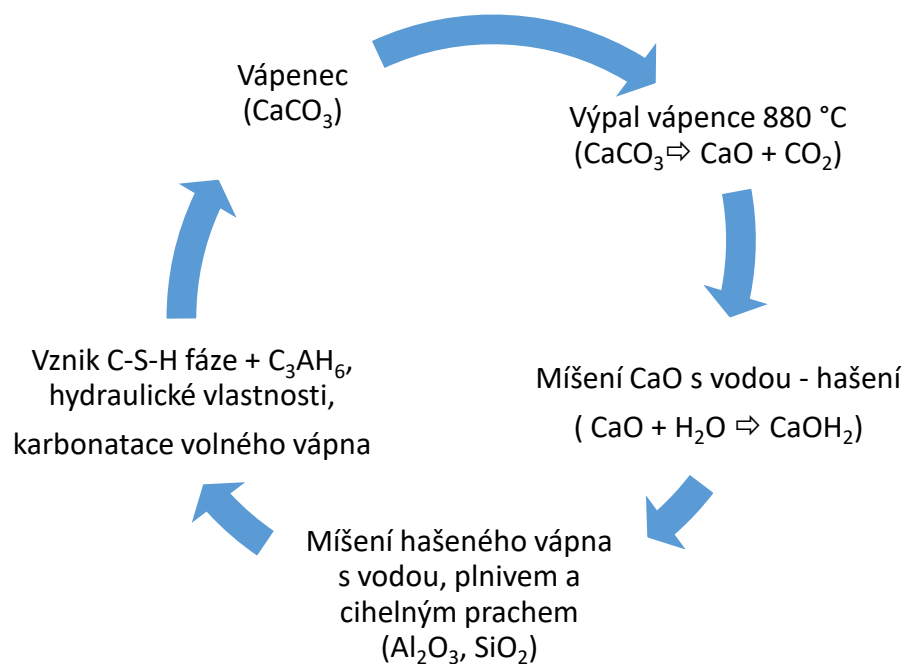
Rozsáhlá publikace[18] se velice podrobně zabývá využitím cihelného prachu jako pucolánové příměsi do vápenných malt. Uplatnění cihelného prachu hledá přesněji v maltách pro rekonstrukci památek. V tomto odvětví je nutné dbát na estetické vlastnosti, ale také na autentičnost použitých materiálů. Vápenné omítky jsou ideálním materiálem pro ochranu spousty materiálů hlavně z důvodu jejich porézní struktury, která umožňuje pohyb a odpařování vody v kapalně i plynné fázi[18].

Pucolán má ve vápenných maltách důležitou roli, neboť dokáže zlepšovat vlastnosti vápenných hmot, ale také z důvodu urychlení počáteční hydratace, zlepšení životnosti a v některých případech i zaručení delší životnosti konstrukce. Vápno nemá hydraulické

vlastnosti, ale hydratuje pouze za přítomnosti vzdušného CO_2 , i když po přidání pucolánu můžeme docílit do jisté míry i vytvoření materiálu podobnému hydraulickému vápnu[18].

Již ve Starověkém Římě byly používány pucolány, tehdy zejména charakteru těžných vulkanických hornin jako jsou tufy a podobně. Ve chvílích, kdy vulkanické pucolány nebyly dostupné, byly použity drcené cihly jako alternativa pucolánové příměsi. Hydraulické vápno je drahé, a cement se zdá být neekologický z důvodu vysoké produkce CO_2 a vysokým výrobním nákladům z důvodu velké energetické náročnosti. Vápenné malty s přídavkem cihelného prachu, kterému se v dnešní době hledá využití a často volně leží na skládkách, což výrazně snižuje jeho cenu, se zdají být dobrou alternativou ze všech hledisek[18].

Princip působení vápna s pucolánem je patrný z grafického koloběhu (Obr. 10).



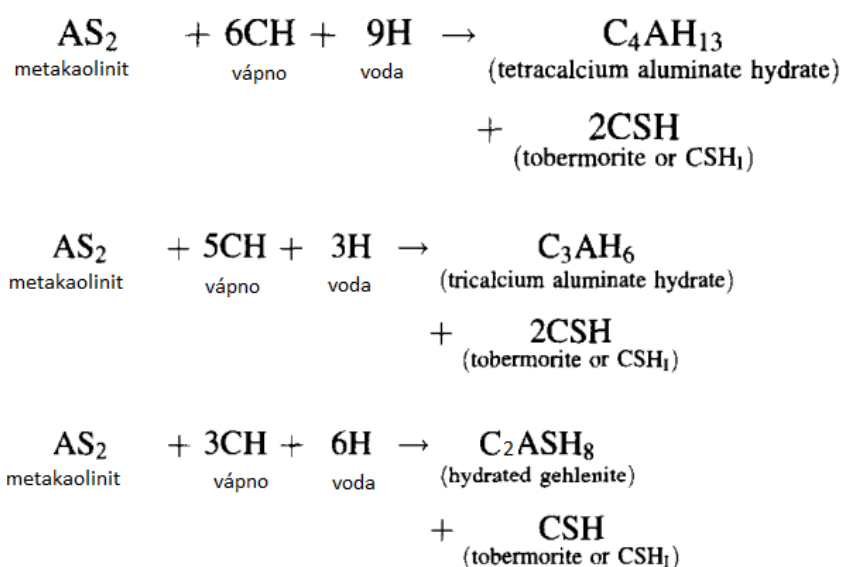
Obr 10. Od vápence až po vápenné omítky s pucolány [18]

Ne všechen cihelný prach ale dodá maltám hydraulické vlastnosti, studie[19] například uvádí, že kritické faktory rozhodující o reakci vápna s cihelným prachem jsou velikost částic pod $75\ \mu\text{m}$ a teplota výpalu keramiky, která by se měla pohybovat pod $950\ ^\circ\text{C}$. Na těchto parametrech jistě velmi záleží, ale je nutno se zabývat vlastním chemickým složením cihelného prachu[18][19].

3.5.5.1 Pucolánová aktivita cihelného prachu

Jak již bylo napsáno[18][19], ne všechny cihly jsou vhodné pro mletí a užití jako pucolánové příměsi. Autoři studie[20] se zabývají vlivem chemického složení jílu a cihel na jejich pucolanitu a dochází k závěrům, že základem je vysoké množství jílových materiálů suroviny pro výrobu cihel. Moderní cihly vypálené vyšší pálicí teplotou neprokazovaly téměř vůbec žádné pucolánové vlastnosti. Nebylo tomu tak ale pouze z důvodu vypalovací teploty, ale také z důvodu malého obsahu jílu. Experimenty ale prokázaly, že je možné dosáhnout dobrých hydraulických vlastností malty s použitím cihelného prachu[20].

Publikace[20] dále uvádí tři teoretické chemické reakce (Obr. 11), ke kterým by mohlo docházet při použití kaolínu. Po dehydroxylaci kaolinitu na metakaolinit výpalem od 600 °C do 850 °C předpokládají následně při pucolánové reakci cihelného prachu s vápnem těchto chemických principů:



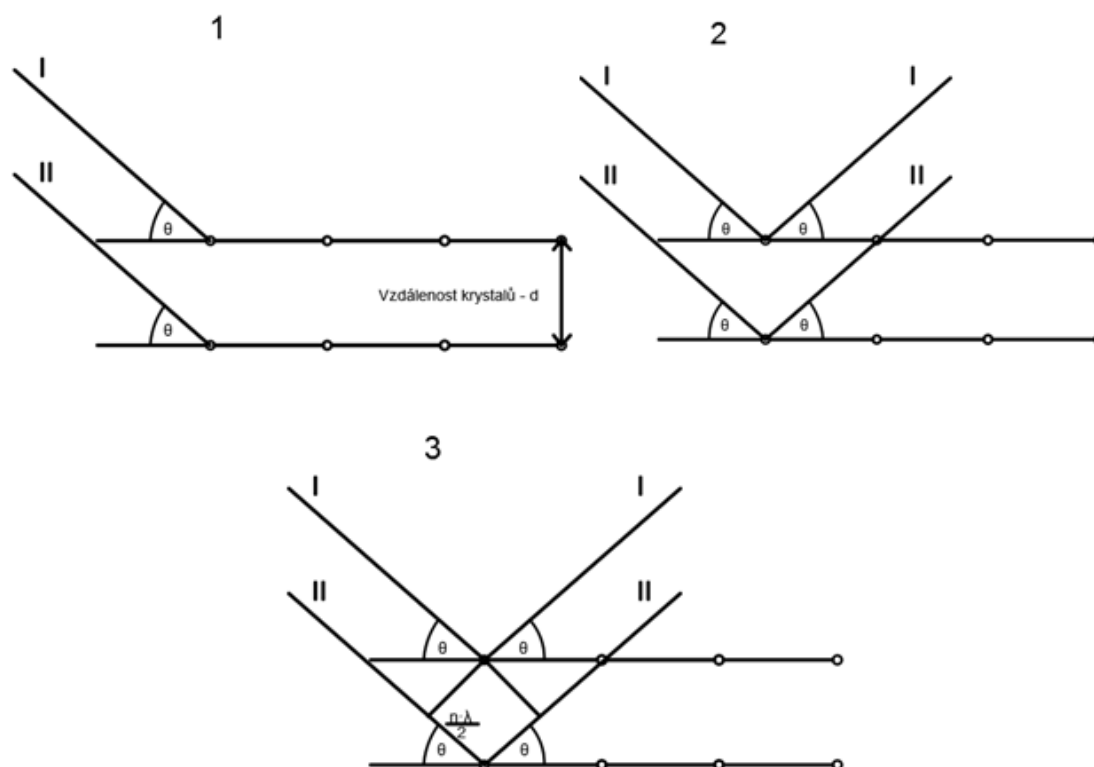
Obr 11. Chemické rovnice metakaolinitu [20]

Po překročení 900 °C při výpalu cihel dojde k přeměně aluminátové a silikátové fáze na nové stabilní produkty jako jsou mullit, tridymit a další. Toto je zřejmě vysvětlení, proč nové moderní cihly pucolánových vlastností ve většině případech nedosahují[18][19][20].

3.6 RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA

Rentgenová difrakční analýza je metoda založená na difrakci a slouží ke stanovení mineralogického složení všech látek krystalického charakteru. Každý krystal vykazuje soubor rovnoběžných uspořádaných mřížkových krystalových rovin. Vzdálenost stejnocenných rovnoběžných rovin je definována Millerovými indexy. Pokud využijeme tohoto principu, můžeme určit, jaké minerály jsou obsaženy ve zkoumané látce, pokud využijeme známých hodnot mezirovinových vzdáleností a intenzit hledaných prvků[26].

Princip difrakce je založen na odrazu svazku rentgenového záření (Obr. 12), přesněji krystal vystavený záření rozptyluje záření do všech směrů, nicméně v některých směrech se záření zesiluje, a tak vzniká difraktované záření. Zesílení paprsků záření nastane pouze mezi dvěma paprsky, které jsou rovnoběžné a jejich dráhy se liší přesně o násobky λ [26].



Obr 12. Znáznornění principu difrakce (vlastní tvorba)[26]

Na Obr. 12 je vidět, s jakým principem rentgenová difrakční analýza pracuje. V první fázi je vidět, že svazek rentgenového záření dopadá pod úhlem θ na krystaly v krystalové mřížce, které jsou od sebe vzdáleny o mezimřížkovou vzdálenost d . Následně

se záření rozptýlí do všech směrů, ale zesílený difraktovaný paprsek se odrazí od krystalu také pod úhlem Θ . Druhý paprsek ale musel urazit dráhu delší o hodnotu poloviny násobku λ , jak je vidět v třetím schématu. Další výpočty pak vychází z Braggovy rovnice[26]:

- Braggova rovnice: $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \Theta$.

3.6.1 VYHODNOCOVÁNÍ RTG DIFRAKČNÍ ANALÝZY

V současné době většinou lze využít programového vybavení měřících zařízení a s určitou přesností lze nechat vyhodnotit rentgenogram počítač. V tomto případě je vždy dobré dát počítači přesnější informace ve smyslu jaké minerály by měl ve vzorku nalézt. Pokud se ale rozhodneme pro osobní vyhodnocení, využijeme tabulek intenzit odrazů rentgenového záření na různých úhlech odrazu[26].

3.7 DIFERENČNÍ TERMICKÁ ANALÝZA

Metoda DTA je založena zejména na sledování teploty dvou vzorků, v průběhu zahřívání, z nichž jeden vzorek je námi testovaný vzorek a druhý vzorek je inertní standard, ve kterém v průběhu zahřívání nedochází k chemickým reakcím. Při zahřívání dochází u většiny látek k chemickým reakcím, které mohou být exotermní nebo endotermní. Při exotermní reakci je teplo z reakce uvolňováno, naopak při endotermní reakci je teplo spotřebováváno. Klasické spalování, tedy přesněji oxidace, je typickým příkladem exotermní reakce. Příkladem endotermní reakce je například dehydratace, dehydroxylace.

Při zaznamenávání rozdílů teplot, při zvyšování teploty v peci přístroje pro měření DTA analýzy se tedy chemické reakce projeví exotermicky, nebo endotermicky. Klasická diferenční termická analýza bývá z důvodu kvantifikace měření kombinována s termo-gravimetrickou TG analýzou, která současně sleduje v průběhu zahřívání úbytky hmotnosti testovaného vzorku v závislosti na teplotě[33].

3.7.1 VYHODNOCOVÁNÍ DTA ANALÝZY

Výstupem z měřicího zařízení je tak křivka DTA, TG a DTG. DTG křivka je první derivací křivky TG a používá se pro přesnější vyhodnocení počátku a konce chemických reakcí. Při vyhodnocování pak určíme druh chemické reakce, teplotní rozmezí a hmotnostní úbytek. Z tabulek k tomu určených, nebo za pomoci vyhodnocovacího softwaru pak jsme schopni určit množství zreagované látky ve vzorku, případně vyvozovat další závěry[33].

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část je tematicky rozdělena do dvou hlavních částí. Obě části by se dále daly rozdělit na přípravnou, mlecí část a vyhodnocovací analytickou část. V následující podkapitole uvádím všechny použité přístroje v rámci obou hlavních částí experimentu.

4.1 POUŽITÉ PŘÍSTROJE

- Kulový mlýn Brio Hranice s omílacím bubnem OM 20f,
- DESI 11(desintegrátor),
- planetový mlýn FRITCH pulverisette 6,
- diskový, vibrační mlýn RETSCH RS200 (obě velikosti mlecích prstenců),
- mlýn McCrone Micronizing Mill,
- heliový pyknometr Mictomeritics AccuPyc II 1340,
- XRD PANalatical Empyrean, Cu – katoda $\lambda = 1,540598$ pro záření $K\alpha_1$,
- DTA Termogravimetr - Mettler Toledo DSC1,
- drtič RETSCH BB200 (čelistový),
- automatický blainův přístroj ZEB PC-Blaine Star,
- klasický blainův přístroj,
- laserový granulometr Mastersizer 2000,
- různé druhy kalibrovaných vah,
- chemická sestava na filtraci (nálevka, filtrační tkanina, filtrační baňka, skleněná tyčinka),
- ocelové formy na tělesa velikosti 20·20·100 mm,
- sušárny s prouděním vzduchu,
- zkušební lis,
- vibrační stůl,
- mrazák pro uchování umrtvených vzorků,
- kladivo a ocelová podložka,
- šnekový homogenizátor,
- síta různých velikostí ok.

4.2 ČÁST PRVNÍ - MECHANICKÁ AKTIVACE PUCOLÁNŮ

4.2.1 CÍLE PRVNÍ ČÁSTI

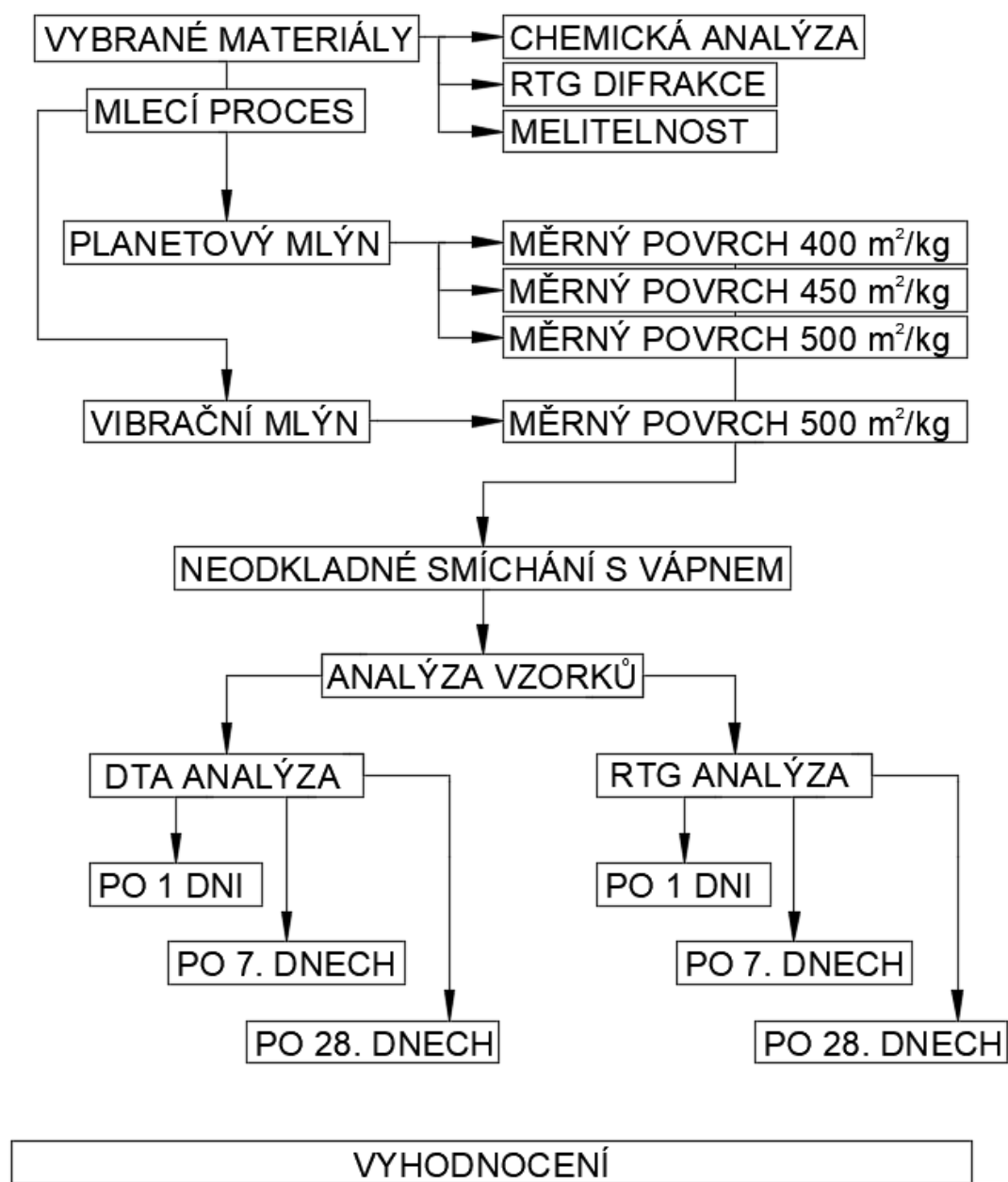
První část experimentální části se zabývala pucolánovými materiály. Cílem bylo sledovat, zda vzniká nebo nevzniká efekt mechanické aktivace, případně za jakých okolností. Pro výzkum bylo využito dvou mlecích technologií, ve vibračním diskovém mlýně a dále v laboratorním planetovém mlýně. Dále byla provedena zkouška melitelnosti vybraných materiálů. Pucolánová aktivita pak byla sledována pomocí reakce s CaO, za použití RTG difrakční analýzy a DTA analýzy.

Jednou z možností, jak prokázat vliv mechanické aktivace, je porovnat mezi sebou použité metody mletí. Snaha byla dosáhnout stejného měrného povrchu u obou využitých mlecích technologií a sledovat výstupy analýz, zejména pak mezi sebou porovnávat výstupy z různých mlecích technologií.

Další možností, jak sledovat vliv mechanické aktivace, je sledovat vliv měrného povrchu na sledovanou vlastnost - pucolanitu. V rámci mletí tedy byl experiment rozšířen také o namletí různých vysokých měrných povrchů a cílem bylo sledovat, jak se mění pucolanita s měrným povrchem materiálu.

4.2.2 METODIKA A POSTUP PRVNÍ ČÁSTI

Jako zástupci materiálů vhodných pro testování v rámci diplomové práce byl zvolen cihelný prach z cihelné zdící tvarovky, sklo ze starého tabulového skla a dva druhy různých strusek. Průběh probíhal tak, jak je naznačeno na následujícím schématu. Pro sledování měrného povrchu byl použit automatický Blainův přístroj.



Obr 13. Schéma postupu první části - mechanické aktivace pucolánu

Jak je vidět na obrázku výše, pro pokus různých měrných povrchů byl vybrán laboratorní planetový mlýn, zejména proto, že má výborné mlecí schopnosti a dosáhnout vysokých měrných povrchů v něm lze jednodušeji než v mlýně vibračním (diskovém).

4.2.2.1 Použité materiály

- Struska (granulovaná vysokopecní) - Elektrárna Dětmorovice, 2017,
- B struska (krystalická) - Třinecké železářny, 2017,
- tabulové sklo - odpad ze starých oken,
- cihelná tvarovka - Heluz 2012.

4.2.2.2 Příprava materiálu

Aby byla zajištěna efektivita mletí, všechny materiály byly nejdříve zdrobněny na maximální zrno okolo 2 mm. Tabulové sklo bylo podrceno ručně kladivem, přes několik vrstev textilu. Cihelná tvarovka byla nadrcena pomocí čelistového drtiče Retsch BB 200, stejně jako B struska. Granulovaná vysokopecní struska nemusela být nijak připravována, protože byla dodána již v pomletém stavu. Přesněji byl její měrný povrch změřen pomocí automatického Blainova přístroje ZEB PC-Blaine Star. Měrný povrch granulované strusky jako vstupní suroviny byl tedy 280 m²/kg. Pro měření v automatickém Blainově přístroji je nutné zadat hustotu testovaných materiálů. Ke zpřesnění měření tedy nebyly použity předdefinované hodnoty materiálů, ale hustota všech materiálů byla změřena na heliovém pyknometru Mictomeritics AccuPyc II 1340. Změřená hustota pak byla zadána do přístroje.

4.2.2.3 Postup mletí v planetovém mlýnu

Nejdříve proběhlo mletí v jedno-pozicovém planetovém mlýnu PULVERISETTE 6 od firmy FRITSCH (Obr. 14). K procesu byla využívána miska o objemu 500 ml s použitím 25 mlecích těles. Pro samotné mletí jsem využil 500 otáček za minutu. Pro představu samotný mlýn nabízí rozsah od 100 do 650 rpm (otáček za minutu).

Vlastní mlecí proces byl suchý, tedy nebyla přidávána žádná kapalina. Před mletím byl přístroj vždy vyvážen, pomocí integrovaného protizávaží. Volba tohoto nastavení a dávky materiálu se zdála jako dobrá, protože zdrobňovací proces byl velice intenzivní. Z počátku mletí jsem volil minutové, až dvouminutové sekvence mletí, po kterých jsem vždy materiál vysypal, očistil mlecí tělesa a stěny nádoby. Později u vyšších měrných povrchů jsem prováděl konečnou korekci měrných povrchů pomocí kratších třicetivteřinových intervalů mletí. U B strusky docházelo k tvorbě nálepků na stěně

nádoby, což snižovalo efektivitu mletí v delších časových intervalech než 1 minuta. Proto delší intervaly nebyly používány a nejdelší časový interval mletí B strusky byla 1 minuta.



Obr 14. Planetový mlýn PULVERISETTE 6, FRITSCH [30]

Vzhledem k množství materiálu, které bylo potřebné pro další pokračování experimentu a zároveň vzhledem k efektivnímu koeficientu plnění, které uvádí článek [36], byla zvolena navážka pro každý měrný povrch 200 g vzorku. Vzorky byly mlety v pořadí:

1. Struska ($400 \text{ m}^2/\text{kg}$, $450 \text{ m}^2/\text{kg}$, $500 \text{ m}^2/\text{kg}$)
2. B struska ($400 \text{ m}^2/\text{kg}$, $450 \text{ m}^2/\text{kg}$, $500 \text{ m}^2/\text{kg}$)
3. Tabulové sklo ($400 \text{ m}^2/\text{kg}$, $450 \text{ m}^2/\text{kg}$, $500 \text{ m}^2/\text{kg}$)
4. Cihelná tvarovka ($400 \text{ m}^2/\text{kg}$, $450 \text{ m}^2/\text{kg}$, $500 \text{ m}^2/\text{kg}$)

V tomto pořadí probíhalo mletí zejména z důvodu minimalizace časového prostojie po domletí tabulového skla a cihelné tvarovky, pro zachování případně vzniklého efektu mechanické aktivace u netypických pucolánových materiálů. Všechny materiály však byly namlety a smíchány s vodou a reaktivním CaO v průběhu několika hodin. Kontrola měrného povrchu probíhala v průběhu mlecího procesu.

Pálené vápno bylo pro tento experiment speciálně vytvořené vlastním výpalem CaCO_3 v čistotě p.a. Výpal probíhal následovně:

- Nárůst teploty byl $8\text{ }^\circ\text{C/min}$,
- maximální teplota byla $1050\text{ }^\circ\text{C}$,
- výdrž na maximální teplotě byla 4 hodiny.

Čistota vypáleného produktu byla ověřena pomocí RTG, kde kromě CaO nebyly identifikovány jiné fáze. Reaktivita vápna byla vizuálně ověřena vyhašením malého množství produktu ve vodě, přičemž počátek silné exotermické reakce byl téměř okamžitý s intenzivním vývinem tepla. Při určení správného množství CaO smíchaného s testovanými materiály bylo postupováno tak, aby za předpokladu, že materiál je tvořen pouze reaktivním SiO_2 , mohl ze 100 % materiálu vzniknout gel $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$. Z molárních hmotností se pak určil poměr vápna ku vybraným materiálům.

$$M_{(\text{Ca})} = 40,08\text{ g/mol}$$

$$M_{(\text{O})} = 16,00\text{ g/mol}$$

$$M_{(\text{Si})} = 28,09\text{ g/mol}$$

$$M_{(\text{CaO})} = 40,08 + 16,00 = 56,08\text{ g/mol}$$

$$M_{(\text{SiO}_2)} = 28,09 + 2(16,00) = 60,09\text{ g/mol}$$

$$3 \cdot \text{C} \rightarrow 3 \cdot M_{(\text{CaO})} = 3 \cdot 56,08 = 168,24\text{ g/mol}$$

$$2 \cdot \text{S} \rightarrow 2 \cdot M_{(\text{SiO}_2)} = 2 \cdot 60,09 = 120,18\text{ g/mol}$$

[29]

Při zachování poměru $168,24\text{ g/mol CaO}$ na $120,18\text{ g/mol pucolánu}$ (testované materiály) zajistíme dostatečné množství CaO , a tak vzniknou ideální podmínky pro vznik $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ gelu.

Když tento poměr zkrátíme, dojdeme k poměru, že na jeden gram testovaného materiálu připadá $1,4\text{ g vápna}$. Tento poměr byl dodržen a používán i v tomto experimentu. Voda byla přidávána postupně tak, aby vznikla řidší kašovitá konzistence a došlo k dokonalému vyhašení CaO . Všechny složky se míchaly ručně v nerezové misce, za použití ruční metličky, přičemž délka míchání byla taková, aby se dobře rozmíchala viditelná bílá místa v kaši. Ihned po vymíchání byla kaše uzavřena v uzavíratelném PE pytlíku a uchovávána v laboratorním prostředí.

Pro vyhodnocení DTA analýzy a RTG difrakční analýzy se postupovalo tak, že se odebralo asi 5 g vzorku vápenné kaše s testovaným materiálem, které se mlelo po dobu 3 minut v mlýně McCrone Micronizing Mill za použití korundových mlecích těles, bez použití intenzifikátoru mletí. Ke vzorku byl přidán isopropylalkohol, kterým se následně znovu proplachovala po domletí i mlecí kapsle pro menší ztráty vzorku. Vzorek v isopropylalkoholu se následně dal na petriho misce, případně jiné čisté keramické misce, vysušit do sušárny s ventilátorem při teplotě 55 °C. Z vysušeného vzorku se dále připravily vzorky pro RTG analýzu a DTA analýzu.

Výsledky z analýz byly shromažďovány postupně, ale vyhodnocovaly se až po dokončení celé série vzorků. Vzorky vápenné kaše s materiálem se odebíraly a testovaly ve všech případech po 1 dni, po 7 a po 28 dnech.

4.2.2.4 Postup mletí ve vibračním diskovém mlýnu

Jako druhá mlecí technologie byl zvolen vibrační diskový mlýn RETSCH RS 200 (Obr. 15). Při mletí ve vibračním diskovém mlýnu se mlelo pouze na jeden výstupní měrný povrch, a to na 500 m²/kg. Na tento experiment byla použita mlecí kapsle s menšími prstenci. Navážka všech testovaných materiálů byla v tomto případě 180 g. Obdobně jako u planetového mlýnu bylo nutné provádět krátké mlecí cykly, jinak se mlecí proces stal velice neefektivním. Vlastní mletí probíhalo při nastavení přístroje na 900 rpm.



Obr 15. Vibrační diskový mlýn RETSCH RS 200[31]

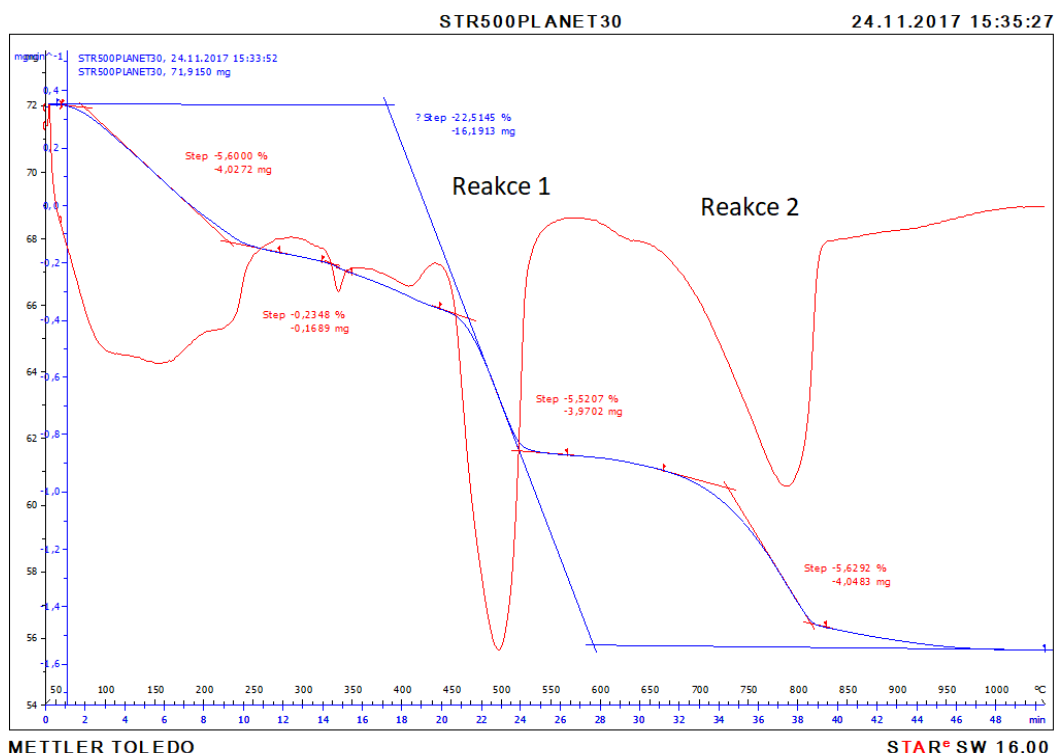
Efektivita mlecího procesu se dala hodnotit i zvukovou odezvou mlecí kapsle. Ve chvíli, kdy nebyl slyšet téměř žádný zvuk, tak nedocházelo ke zdrobňování v důsledku vytvoření nálepku na stěnách mlecí kapsle. Naopak příliš hlasitý zvuk znamenal shromáždění většiny vzorku ve vnitřní mezeře mezi prstenci, což znamenalo taktéž zhoršení zdrobňovacího procesu a zbytečné neefektivní namáhání mlecích prstenců a mlecí nádoby. Při dodržení navážky 180 g, a krátkých mlecích cyklech do 1 minuty, byla ale efektivita mletí dostatečná. Po ukončení mlecího cyklu bylo opět efektivní vysypat mletý materiál a očistit mlecí nádobu i prstence.

Zvláštní vlastnost při mletí ve vibračním mlýně vykazovalo drcené tabulové sklo, které i při velice výrazném zdrobnění obsahovalo viditelná až milimetrová zrna skla, což mohlo velice ovlivňovat měření měrného povrchu. V zájmu zachování reprezentativnosti vzorků ale byla zrna ponechána ve vzorku. Při dosažení výsledného měrného povrchu $500 \text{ m}^2/\text{kg}$ již tato vlastnost nebyla patrná a vzorek působil jako homogenní bílý prášek.

Další postup již byl stejný jako při mletí v planetovém mlýně. Mletí a následné smíchání s vypáleným CaO a s vodou proběhlo během jednoho dne v rámci několika hodin. Po 24 hodinách od smíchání proběhl první odběr, pomletí s isopropylalkoholem v mlýně McCrone, příprava vzorků a vlastní provedení analýzy RTG difrakce a DTA analýzy. Další odběry vzorků probíhaly po 7 a dále po 28 dnech. Při smíchání s CaO byl dodržen vypočtený poměr 1,4 g CaO, na 1 g testovaného materiálu.

4.2.2.5 Vyhodnocování DTA analýzy

Při vyhodnocování DTA analýzy se musely nejdříve objasnit výsledné křivky a související chemické reakce. Reakce jsou naznačeny na obrázku č. 16, přičemž je ještě nutné vědět, že vzhledem k mletí vzorku v isopropylalkoholu, a následným vysoušením vzorku před prováděním analýz, vzorek neobsahoval vlhkost ani volnou vodu. Endotermické efekty, které jsou viditelné přibližně do $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, by měly reprezentovat C-S-H gely.



Obr 16. Příklad výstupu z DTA analýzy

Na obrázku výše je vidět příklad výstupu z DTA analýzy, ve kterém jsou zaznačeny dvě důležité reakce, které je nutno vyjádřit chemickými rovnicemi pro další postup výpočtu:

- Reakce 1 - Rozklad portlanditu $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$,
- reakce 2 - Rozklad karbonátů $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$.

Další postup bylo vyjádření vstupujících a vystupujících látek z reakce v molárních množstvích:

- Reakce 1 - Rozklad portlanditu $\text{M(Ca(OH)}_2) \rightarrow \text{M(CaO)} + \text{M(H}_2\text{O)}$,
- reakce 2 - Rozklad karbonátů $\text{M(CaCO}_3) \rightarrow \text{M(CaO)} + \text{M(CO}_2)$.

Dále byly pro zjednodušení výpočtu stanoveny výpočtové koeficienty. V reakci 1 dochází tedy k odchodu H_2O , což se projeví hmotnostním úbytkem vzorku. V reakci 2 se zase odchod CO_2 projeví hmotnostním úbytkem vzorku. Výpočtový koeficient pro stanovení množství portlanditu byl stanoven následujícím způsobem:

$$\text{Výpočtový koeficient } (\text{Ca(OH)}_2) = \frac{M_{(\text{Ca(OH)}_2)}}{M_{(\text{H}_2\text{O})}} = \frac{74,0958}{18,0158} = 4,1128232$$

$$\text{Výpočtový koeficient (CaCO}_3\text{)} = \frac{M_{(\text{CaCO}_3)}}{M_{(\text{CO}_2)}} = \frac{100,09}{44,01} = 2,2742558$$

Pro další vyhodnocení pak bylo nutné stanovit i vlastní obsah CaO. Z vypočteného obsahu portlanditu a karbonátů vápenatých dále probíhal přepočet na jejich čistý obsah CaO,

$$\text{Obsah CaO v (Ca(OH)}_2\text{)} = \frac{M_{(\text{CaO})}}{M_{(\text{Ca(OH)}_2)}} = \frac{56,08}{74,0958} = 0,7568631$$

$$\text{Obsah CaO v (CaCO}_3\text{)} = \frac{M_{(\text{CaO})}}{M_{(\text{CaCO}_3)}} = \frac{56,08}{100,09} = 0,5602957$$

Pokud tedy v teplotním rozmezí 450 °C - 550 °C při reakci 1 byl hmotnostní úbytek vzorku 10 %, znamená to že vzorek obsahoval 10 % · 4,1128232 = 41,1 % Ca(OH)₂ a ten zároveň obsahoval 41,1 % · 0,7568631 = 31,12844109 % CaO. Obdobně se postupovalo i u reakce 2, když v teplotním rozmezí 650 °C - 900 °C byl hmotnostní úbytek 10 %, značilo to 10 % · 2,2742558 = 22,7 % CaCO₃, což zároveň obsahuje 22,7 % · 0,5602957 = 12,74255745 % CaO. Obsah CaO, který byl zjištěný z obou reakcí dohromady tvoří celkový obsah CaO ve vzorcích.

4.2.2.6 Vyhodnocování melitelnosti

Melitelnost byla stanovována modifikovanou metodou VUT podle [32] Ing. Terezy Virágové, přičemž nejprve bylo nutné si materiál připravit na zrnitost 1,4 až 3,2 mm. Takto předpřipraveného materiálu se navážilo 180 g a proběhlo mletí na planetovém mlýně po dobu 4 minut při nastavení mlýnu na 250 otáček za minutu. Na pomletých vzorcích musí následně být provedena laserová granulometrie a podle nadsítných zbytků, a dalších výpočtů se stanoví třída indexů melitelnosti podle tabulky 1[32].

Označení	Hranice tříd indexů melitelnosti		
	Nesnadno melitelné	Středně melitelné	Snadno melitelné
Nadsítné pro 0,090 mm	< 0,8	0,8 až 1,8	> 1,8
Nadsítné pro 0,063 mm	< 0,91	0,91 až 1,38	> 1,78
Nadsítné pro 0,041 mm	< 0,89	0,89 až 1,87	> 1,87
Nadsítné pro 0,020 mm	< 0,77	0,77 až 2,10	> 2,10

Tab 1. Třídy melitelnosti podle Ing. Terezy Virágové. [32]

4.3 VÝSLEDKY MĚŘENÍ - MECHANICKÁ AKTIVACE PUCOLÁNŮ

4.3.1 MATERIÁLOVÁ CHARAKTERISTIKA

Pro specifikaci vstupních materiálů byla provedena zejména chemická analýza vzorků. Dále byla provedena RTG difrakční analýza, hustota a melitelnost jednotlivých materiálů.

4.3.1.1 Keramická tvarovka

Jednalo se o keramickou tvarovku firmy Heluz cihlářský průmysl v.o.s, z roku 2012 (Obr. 17). Tvarovka měla reprezentovat novodobé cihelné stavební tvarovky vypalované moderní technologií.



Obr 17. Cihelná tvarovka Heluz z roku 2012[vlastní fotografie]

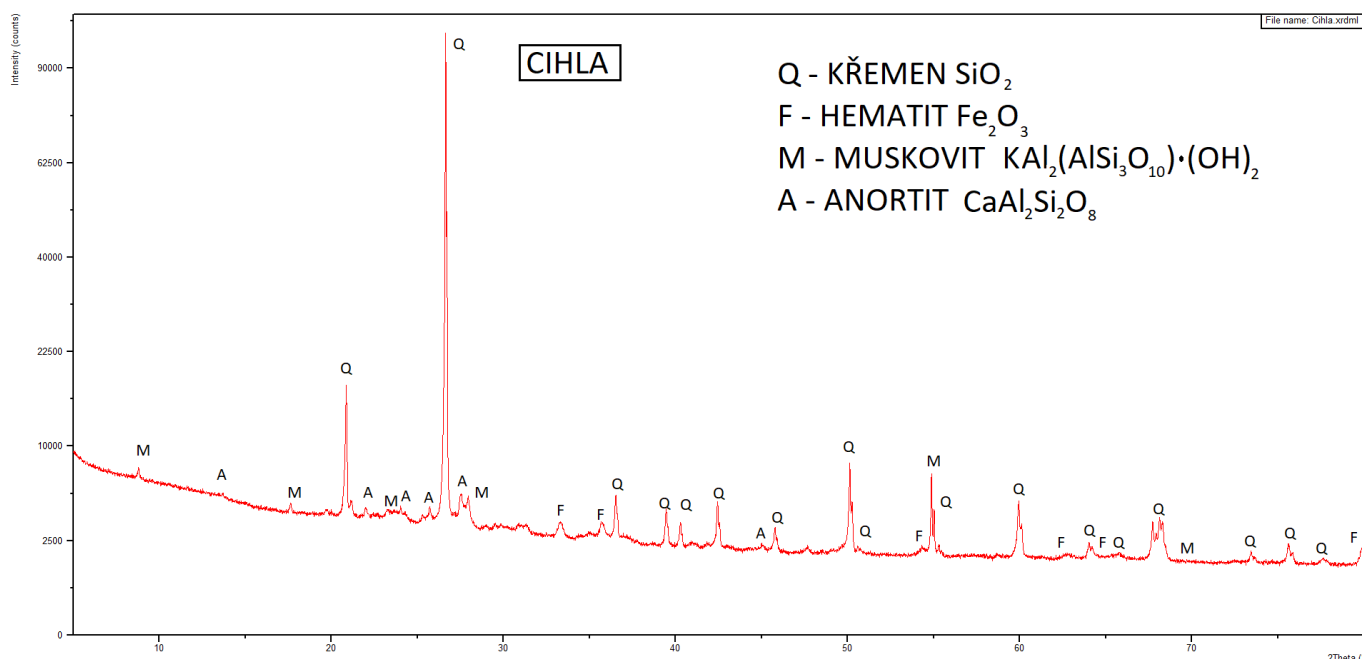
CHEMICKÉ SLOŽENÍ

CHEMICKÝ ROZBOR CIHELNÝ PRACH [%]											
SiO ₂	MgO	MnO	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	ZŽ	S	SO ₃
70,38	0,25	0,05	4,88	14,54	0,81	5,17	0,90	2,12	0,47	0,00	0,17

Tab 2. Chemické složení cihelné tvarovky

Z chemického rozboru je patrné (Tab. 2), že cihelný prach obsahuje vysoké množství SiO₂. S tak vysokým množstvím SiO₂ vykazuje případný cihelný recyklát z tvarovek jistý

potenciál pro zkoušení jeho pucolánových vlastností a pro zkoušení mechanické, případně i alkalické aktivace.



Graf 1. Výstup z RTG difrakční analýzy - cihelná tvarovka

Na RTG difrakci (Graf 1) byl zejména snadno identifikovatelný β-křemen (v grafu označený velkým Q z anglického Quartz), což se shoduje s chemickým složením, kde jednoznačně převládá SiO_2 .

MELITELNOST

Cihla vykazovala jednoznačně snadnou melitelnost. Ve všech kategoriích nadsítých podílů dosáhla kategorie snadno melitelné. Při zdobňování na požadovaný měrný povrch potřebovala cihla velice krátkou dobu mletí.

4.3.1.2 Tabulové sklo

Použito bylo tabulové sklo (Obr. 18) ze starých okenních výplní, které bylo nejprve vyjmuto z rámců, poté důkladně očištěno od tmelů a zaschlých lepidel. Před rozbitím a následným použitím bylo také omyto od prachu z demolice.



Obr 18. Tabulové sklo ze starých dřevěných oken[vlastní fotografie]

CHEMICKÉ SLOŽENÍ

CHEMICKÝ ROZBOR SKLO [%]											
SiO ₂	MgO	MnO	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	ZŽ	S	SO ₃
71,74	0,85	0,00	10,80	1,06	0,07	0,03	15,02	0,16	0,61	0,04	0,02

Tab 3. Chemické složení tabulového skla

Zejména vysoký obsah SiO₂ a Na₂O je pro sklo typický. Ostatní oxidy jsou zastoupeny ve velice malém množství. Provádět RTG difrakci skla by bylo zbytečné, protože je tvořeno zejména amorfním SiO₂. Amorfni fáze se na výstupu z RTG difrakční analýzy projeví jako šum s nízkou intenzitou.

MELITELNOST

Sklo na mne nepůsobilo jako snadno melitelný materiál. I při velkých měrných površích obsahovalo sklo velké těžko melitelné částice. Podle zkoušky melitelnosti ale sklo ve třech nadsítných podílech vyšlo jako snadno melitelné, pouze v posledním nadsítném podílu pro 0,020 mm vyšel sklu index melitelnosti v kategorii středně melitelné.

4.3.1.3 Struska

Byla použita mletá vysokopecní granulovaná struska z elektrárny Dětmárovice, z roku 2017. Před použitím bylo provedeno kontrolní měření měrného povrchu, které vyšlo 280 m²/kg. Oproti ostatním použitým materiálům tak proběhlo pouze domletí na výsledné měrné povrchy.

CHEMICKÉ SLOŽENÍ

CHEMICKÝ ROZBOR STRUSKA [%]											
SiO ₂	MgO	MnO	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	ZŽ	S	SO ₃
40,37	2,01	1,21	47,09	7,85	0,41	0,19	0,57	0,61	0,22	0,54	0,27

Tab 4. Chemické složení granulované vysokopecní strusky

Oproti ostatním testovaným materiálům obsahovala struska největší množství CaO, a nejnižší množství SiO₂. U strusek je důležitý tzv. modul bazicity P₂, neboli poměr zásaditých oxidů a kyselých oxidů. U granulovaných strusek vhodných pro výrobu směsných cementů by se modul měl pohybovat v hodnotách vyšších než 1[14].

$$\text{Modul } P_2 : \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} = \frac{47,09 + 1,21}{40,37 + 7,85} = 1,001659$$

Vypočtený modul P₂ vyšel mírně vyšší než 1, tudíž strusku můžeme považovat za vhodnou pro použití do směsných cementů.

MELITELNOST

Melitelnost strusky nebylo možno posoudit, protože byla dodána již namletá.

4.3.14 B Struska

Jednalo se o kyselou krystalickou strusku z třineckých železáren z roku 2017. Struska byla výrazně černá, velké částice byly tvrdé a lesklé. Vzorek, který byl použit, obsahoval i malé množství vlhkosti, a tak byl z důvodu efektivity mletí nejprve vysušen pro minimalizaci nálepků v mlýnech.

Z důvodu, že v experimentální části posuzují 2 rozdílné strusky, tak pro snadnější orientaci ve výsledcích budu tuto kyselou strusku označovat jako B struska.

CHEMICKÉ SLOŽENÍ

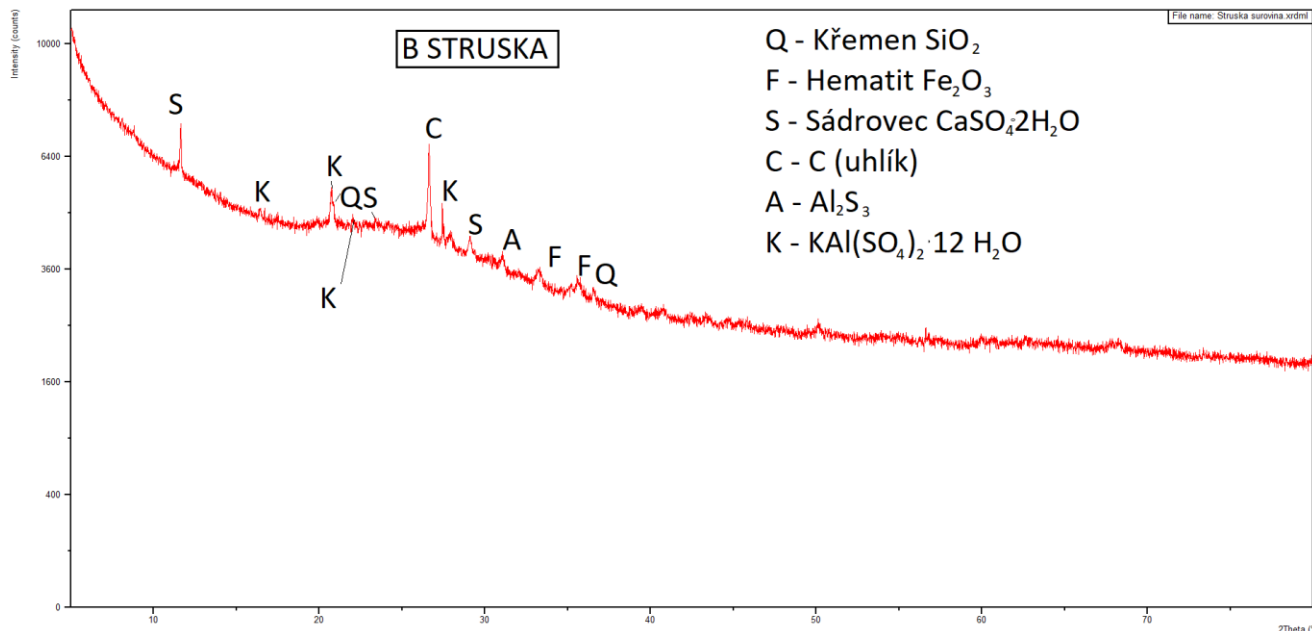
CHEMICKÝ ROZBOR B STRUSKA [%]											
SiO ₂	MgO	MnO	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	ZŽ	S	SO ₃
49,71	0,39	0,09	5,98	21,06	0,72	10,31	2,05	3,44	5,46	0,25	0,87

Tab 5. Chemické složení krystalické strusky

B struska od pohledu obsahovala i organickou hmotu, nejspíše byla skladována venku. Měla ze všech materiálů nejvyšší ztrátu žháním, chemické složení je v tabulce 5.

$$\text{Modul } P_2 : \frac{CaO+MgO}{SiO_2+Al_2O_3} = \frac{5,98 + 0,39}{49,71 + 21,06} = 0,0900$$

Modul P_2 ukázal, že B struska je velice kyselé, a nebyla by vhodná pro použití do směsných cementů[14]. Na grafu 2 je vidět rentgenogram čisté B strusky.



Graf 2. Výstup z RTG difrakční analýzy B struska

MELITELNOST

B struska na mne působila jako špatně melitelný materiál, zejména z důvodu mlecích nálepků na stěnách mlecích nádob. Podle zkoušky melitelnosti vyšla ve třech nadsítých podílech jako snadno melitelná a v jednom jako středně melitelná.

4.3.2 JEMNOST MLETÍ

Metodologie naznačila postup jednotlivých částí práce. Zde je souhrn všech naměřených měrných povrchů následně použitých materiálů do pokusů v praktické části diplomové práce. V tabulce č. 6 jsou uvedeny naměřené měrné povrchy na materiálech mletých ve vibračním diskovém mlýnu. V tabulce č. 7 jsou pak uvedeny všechny měrné povrchy materiálů mletých v planetovém mlýnu. Jsou uvedeny všechny měrné povrchy, tedy pro požadovaných $400 \text{ m}^2/\text{kg}$, $450 \text{ m}^2/\text{kg}$, i pro $500 \text{ m}^2/\text{kg}$.

VIBRAČNÍ MLÝN	
	Naměřený měrný povrch [m ² /kg]
Struska	513
B struska	495
Sklo	490
Cihla	486

Tab 6. Měrné povrchy strusky, B strusky, skla a cihly po mletí ve vibračním mlýnu

PLANETOVÝ MLÝN		
	Požadovaný měrný povrch [m ² /kg]	Naměřený měrný povrch [m ² /kg]
Struska	400	407
	450	452
	500	498
B struska	400	412
	450	462
	500	521
Sklo	400	403
	450	435
	500	489
Cihla	400	395
	450	484
	500	526

Tab 7. Měrné povrchy strusky, B strusky, skla a cihly po mletí v planetovém mlýnu

Odchytky od měrných povrchů u strusky byly malé, zejména protože byla dodána již v namletém stavu a nevykazovala výrazné mlecí nálepky, nebo obsah viditelně velkých částic ve vysokém měrném povrchu. U B strusky jsem bohužel mírně přemlel všechny požadované měrné povrchy, ale odchytky nebyly extrémně vysoké. Sklo se zdá mírně nedomleté. Cihla je u měrných povrchů 400 m²/kg a 450 m²/kg přemletá, zejména z důvodu snadného mletí, kde se měrný povrch měnil při mletí extrémně rychle.

4.3.3 VÝSTUPY Z DTA ANALÝZY

Na DTA analýze byl sledován zejména pohyb obsahu CaO z důvodu, že nelze přesně stanovit chemický vzorec případně vzniklých pucolánových C-S-H gelů.

A. Struska

Níže, v tabulce č. 8, je souhrn získaných hodnot z DTA analýz vzorků mletých vibračním diskovým mlýnem, ale také již vypočtené hodnoty celkového obsahu CaO z reakcí portlanditu a vápenatých karbonátů. V další tabulce č. 9 je pak souhrn výsledků z DTA analýzy vzorků mletých v planetovém mlýnu pro všechny testované měrné povrchy. Vypočtené hodnoty obsahů CaO z DTA analýzy vzorků mletých v planetovém mlýnu jsou pak uvedeny v tabulce č. 10 na další straně. Dále jsou výsledky pro názornost vyhodnoceny v grafické podobě v grafech č. 3 a 4.

STRUSKA - VIBRAČNÍ DISKOVÝ MLÝN (VÁPENNÁ KAŠE + STRUSKA)							
	navážka	Teplota reakce			úbytek hmotnosti		
DÉLKA REAKCE [dny]	[mg]	T1 [°C]	T2 [°C]	T3 [°C]	M1 [%]	M2 [%]	M3 [%]
1	70,613	430 - 540	670 - 870	-	8,4502	10,7543	-
7	69,858	420 - 530	610 - 770	770 - 860	7,4692	3,9694	5,6435
28	71,413	440 - 530	640 - 810	810 - 880	5,2429	3,9025	5,6029
Vypočtené hodnoty dle chemických rovnic							
Vypočtený obsah látek							
DÉLKA REAKCE [dny]	% Ca(OH) ₂	% CaCO ₃	Σ				
1	34,7541785	24,45803	-				
7	30,719499	9,027431	12,83476				
28	21,5631207	8,875283	12,74243				
	% CaO	% CaO	Σ CaO				
1	26,3041553	13,70373	40,00788				
7	23,2504552	12,24929	35,49975				
28	16,3203304	12,11231	28,43264				

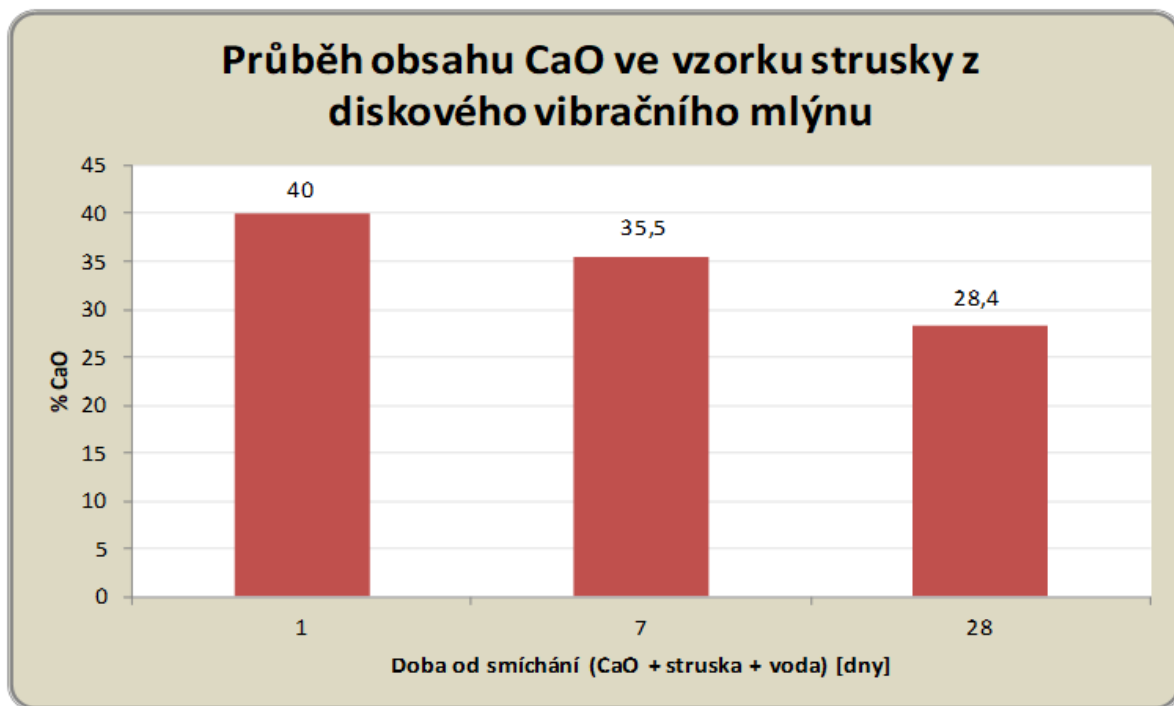
Tab 8. Získané a vypočtené hodnoty obsahů Ca(OH)₂, CaCO₃, a celkového obsahu CaO u strusky mleté na vibračním mlýnu smíchané s vápnem

STRUSKA - PLANETOVÝ MLÝN (VÁPENNÁ KAŠE + STRUSKA)								
DÉLKA REAKCE [dny]	MĚRNÝ POVRCH [m ² /kg]	Navážka [mg]	Teplota reakce			Úbytek hmotnosti		
			T1 [°C]	T2 [°C]	T3 [°C]	M1 [%]	M2 [%]	M3 [%]
1	400	70,191	420 - 540	640 - 830	-	9,0898	7,293	-
	450	70,276	430 - 540	660 - 830	-	9,7826	6,3634	-
	500	72,922	430 - 540	650 - 820	-	8,1078	6,0775	-
7	400	70,138	440 - 550	650 - 820	-	9,233	5,4667	-
	450	71,52	440 - 550	650 - 820	-	7,0179	5,3032	-
	500	71,265	420 - 540	650 - 840	-	8,5669	6,3277	-
28	400	70,56	420 - 560	660 - 830	-	7,4631	5,7626	-
	450	69,878	430 - 560	660 - 820	-	7,2368	5,9604	-
	500	71,915	430 - 570	660 - 830	-	5,5207	5,6292	-

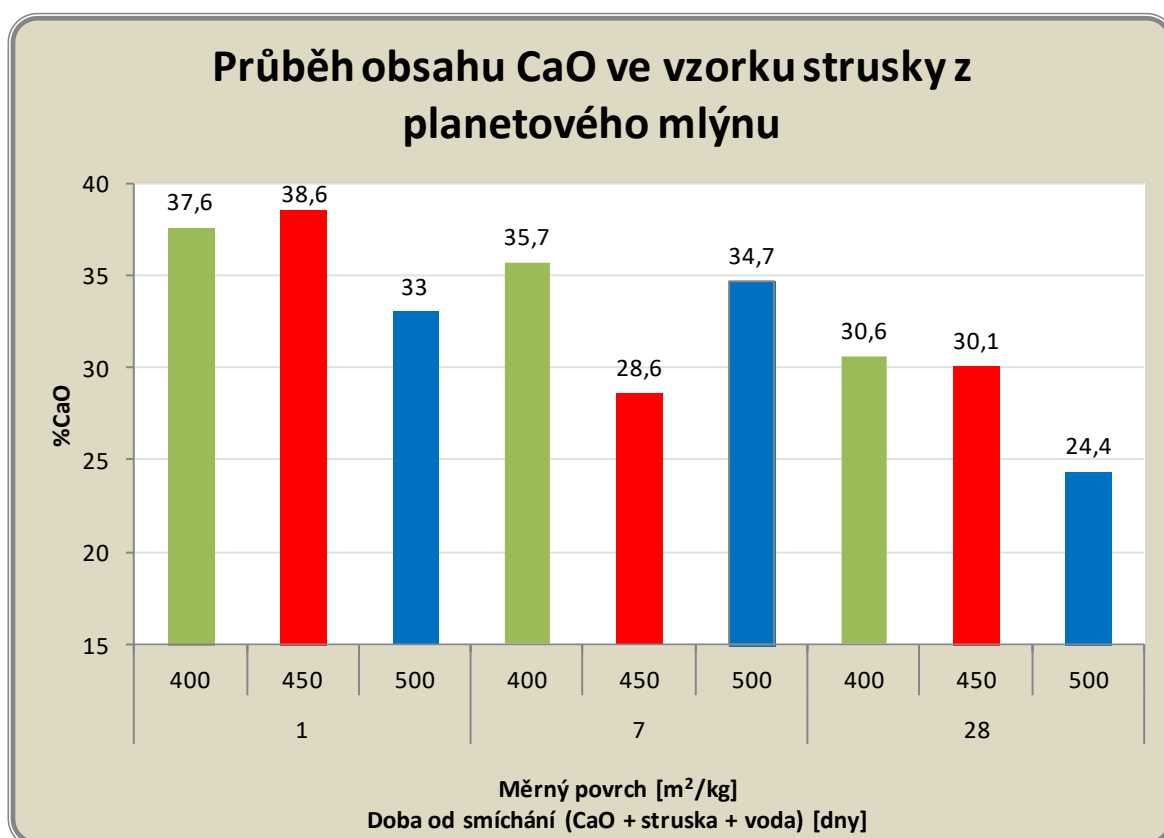
Tab 9. Získané hodnoty z DTA analýzy - struska, planetový mlýn

STRUSKA - vypočtené hodnoty dle chemických rovnic				
DÉLKA REAKCE [dny]	MĚRNÝ POVRCH [m ² /kg]	Vypočtený obsah látek		
		% Ca(OH) ₂	% CaCO ₃	Σ
1	400	37,3847402	16,58615	-
	450	40,2341041	14,472	-
	500	33,3459479	13,82179	-
7	400	37,9736965	12,43267	-
	450	28,8633819	12,06083	-
	500	35,234145	14,39081	-
28	400	30,6944107	13,10563	-
	450	29,7636789	13,55547	-
	500	22,705663	12,80224	-
		% CaO	% CaO	Σ CaO
1	400	28,2951304	9,293147	37,58828
	450	30,4517088	8,108599	38,56031
	500	25,2383175	7,744289	32,98261
7	400	28,7408897	6,965974	35,70686
	450	21,8456287	6,757633	28,60326
	500	26,6674242	8,063108	34,73053
28	400	23,2314669	7,343026	30,57449
	450	22,5270303	7,595074	30,1221
	500	17,1850785	7,17304	24,35812

Tab 10. Vypočtené hodnoty z DTA analýzy - struska, planetový mlýn



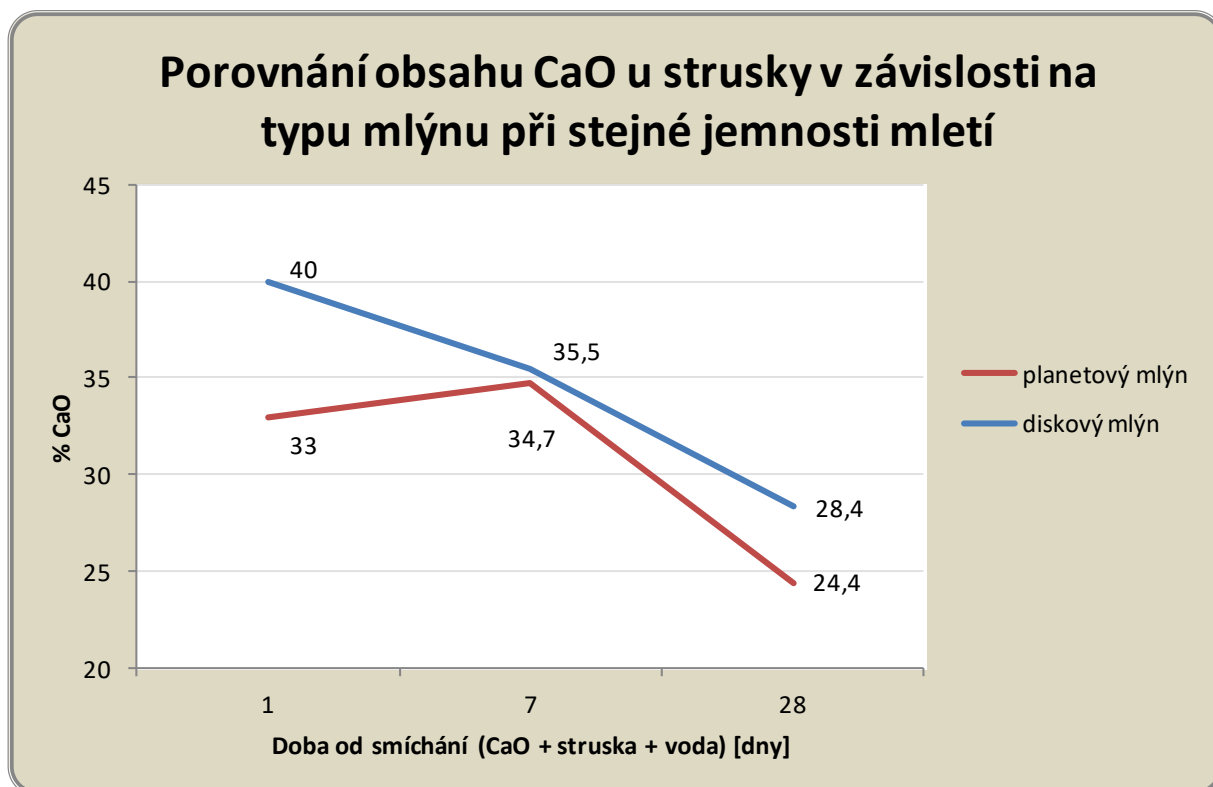
Graf 3. Průběh obsahu CaO ve vzorcích strusky z diskového mlýnu



Graf 4. Průběh obsahu CaO ve vzorcích strusky z planetového mlýnu

Jak již bylo řečeno, v tabulkách a grafech je vidět pohyb obsahu CaO v čase v závislostech na mlecí technologii, dále na měrném povrchu. Od prvního dne, do 28. dne poklesl obsah CaO u materiálu z vibračního mlýnu o 11,6 %, u planetového mlýnu u měrného povrchu 500 m²/kg byl pokles 8,6 %. V závislosti na měrných površích, což bylo testováno pouze u planetového mlýnu, měla nejnižší obsah CaO po 1 dni i po 28 dnech největší jemnost, tedy přesněji měrný povrch 500 m²/kg. Tak bylo předpokládáno, protože menší částice s větším podílem amorfních fází dosahují obvykle větší reaktivnosti a ochoty vstupovat do chemických reakcí.

Pokud budu uvažovat o tom, která mlecí technologie vytvořila reaktivnější strusku, přikláním se k planetovému mlýnu, přestože pokles od 1. dne do 28. dne byl nižší než u vibračního. Toto porovnání je vidět na grafu č. 5. Jako důkaz beru zejména výsledné celkové nízké množství stejných měrných povrchů. Jemnost strusky z diskového mlýnu byla také 500 m²/kg. Pokud tedy porovnávám celkové množství po 28 dnech, měla směs strusky s CaO, mleté v planetovém mlýnu o 4 % nižší obsah CaO než směs strusky mleté ve vibračním mlýnu.



Graf 5. Porovnání obsahu CaO u strusky v závislosti na typu mlýnu

B. B struska

V následujících tabulkách a grafech budou uvedeny hodnoty získané z DTA analýz vzorků B strusky mleté v různých mlýnech. V tabulce č. 11 jsou uvedeny jak naměřené hodnoty, tak i vypočtené hodnoty poklesu CaO u vzorků namletých ve vibračním diskovém mlýnu, podle postupu uvedeném v kapitole 4.2.2.5. V následující tabulce č. 12 jsou uvedeny hodnoty získané z DTA analýz vzorků namletých v planetovém mlýnu. Vypočtené hodnoty těchto vzorků jsou uvedeny v tabulce č. 13. Dále jsou pro přehlednost důležitá data zpracována do grafů č. 6 a 7.

B STRUSKA - VIBRAČNÍ DISKOVÝ MLÝN (VÁPENNÁ KAŠE + B STRUSKA)							
DÉLKA REAKCE [dny]	Navážka [mg]	Teplota reakce			Úbytek hmotnosti		
		T1 [°C]	T2 [°C]	T3 [°C]	M1 [%]	M2 [%]	M3 [%]
1	70,641	440 - 510	670 - 830	830 - 870	5,3898	7,2048	3,8362
7	71,207	420 - 520	640 - 820	820 - 870	5,5137	8,0962	3,0945
28	70,718	420 - 500	660 - 820	820 - 870	4,5075	6,9624	3,3639
Vypočtené hodnoty dle chemických rovnic							
Vypočtený obsah látek							
DÉLKA REAKCE [dny]	% Ca(OH) ₂	% CaCO ₃	Σ				
1	22,16729443	25,11006	-				
7	22,67687322	25,45051	-				
28	18,53855053	23,48465	-				
	% CaO	% CaO	Σ CaO				
1	16,77760718	14,06906	30,84666				
7	17,16328857	14,25981	31,4231				
28	14,03114482	13,15835	27,18949				

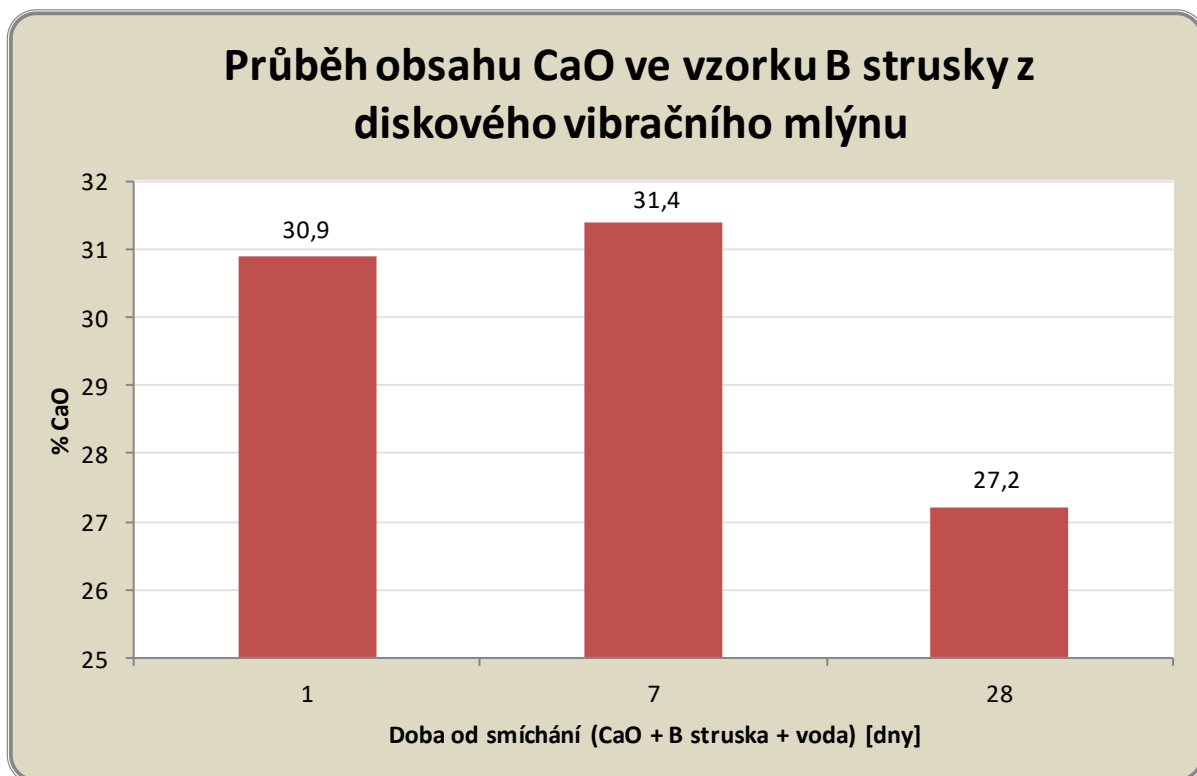
Tab 11. Získané a vypočtené hodnoty obsahů Ca(OH)₂, CaCO₃, a celkového obsahu CaO u B strusky mleté na vibračním mlýnu smíchané s vápnem

B STRUSKA - PLANETOVÝ MLÝN (VÁPENNÁ KAŠE + B STRUSKA)								
DÉLKA REAKCE [dny]	MĚRNÝ POVRCH [m ² /kg]	Navážka [mg]	Teplota reakce			Úbytek hmotnosti		
			T1 [°C]	T2 [°C]	T3 [°C]	M1 [%]	M2 [%]	M3 [%]
1	400	72,001	440 - 520	660 - 850	-	8,6131	9,539	-
	450	70,468	430 - 520	660 - 850	-	8,2956	10,0818	-
	500	71,523	430 - 530	670 - 850	-	9,4257	9,5468	-
7	400	71,597	430 - 530	650 - 850	-	7,8816	9,6413	-
	450	71,562	420 - 540	660 - 850	-	7,5843	10,0917	-
	500	71,602	430 - 540	670 - 860	-	8,3856	9,9425	-
28	400	70,975	430 - 550	670 - 850	-	7,0291	8,8079	-
	450	70,286	430 - 540	680 - 850	-	6,8857	8,9026	-
	500	70,388	420 - 530	660 - 850	-	7,9429	9,2077	-

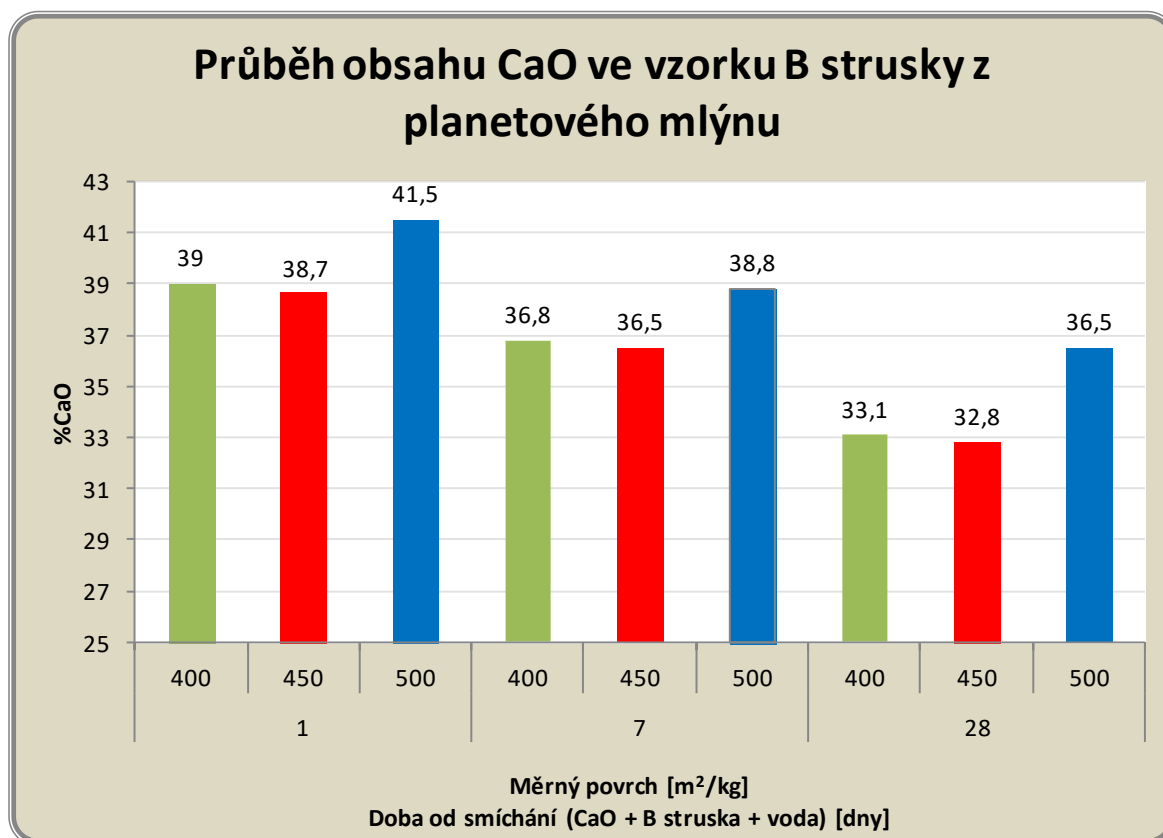
Tab 12. Získané hodnoty z DTA analýzy - B struska, planetový mlýn

Vypočtené hodnoty dle chemických rovnic				
DÉLKA REAKCE [dny]	MĚRNÝ POVRCH [m ² /kg]	Vypočtený obsah látek		
		% Ca(OH) ₂	% CaCO ₃	Σ
1	400	35,42415742	21,69413	-
	450	34,11833605	22,92859	-
	500	38,76623754	21,71187	-
7	400	32,41562725	21,92678	-
	450	31,19288492	22,95111	-
	500	34,48849014	22,61179	-
28	400	28,90944548	20,03142	-
	450	28,31966664	20,24679	-
	500	32,66774332	20,94067	-
		% CaO	% CaO	Σ CaO
1	400	26,8112376	12,15513	38,96636
	450	25,82290959	12,84679	38,6697
	500	29,34073472	12,16506	41,5058
7	400	24,53419213	12,28548	36,81967
	450	23,60874358	12,85941	36,46815
	500	26,10306556	12,66929	38,77235
28	400	21,88049253	11,22352	33,10401
	450	21,43411068	11,34419	32,7783
	500	24,72500948	11,73296	36,45797

Tab 13. Vypočtené hodnoty z DTA analýzy - B struska, planetový mlýn



Graf 6. Průběh obsahu CaO ve vzorku B strusky z diskového mlýnu



Graf 7. Průběh obsahu CaO ve vzorku B strusky z planetového mlýnu

B struska v průběhu experimentu působila jako inertní materiál, který v průběhu času po smíchání s CaO netuhnul, ani nehoustla konzistence namíchané kaše. Celkový pokles činil od 1. do 28. dne 3,7 % v případě B strusky mleté v diskovém mlýnu, 5 % pak v případě B strusky mleté v planetovém mlýnu.

Jako důležité ale беру vlastní vysokou hodnotu obsahu CaO a fyzický charakter tekuté pasty po celou dobu experimentu. Při porovnání se struskou, která měla mnohem vyšší vlastní obsah CaO zjištěný chemickým rozbořem, skoro o 20 %, a dosáhla konečného stavu okolo 27 %, dosáhla B struska velice malého poklesu.

C. Sklo

V následujících tabulkách jsou uvedena data získaná z DTA analýz skla mletého různými mlýny. Tabulka č. 14 obsahuje naměřená data, ale také i vypočtený pokles CaO u skla mletého ve vibračním diskovém mlýnu. Tabulka č. 15 pak obsahuje získané hodnoty z DTA analýzy vzorků skla namletého v planetovém mlýnu. Jsou uvedeny hodnoty pro všechny testované jemnosti mletí. Vypočtené hodnoty poklesu CaO jsou pak uvedeny v tabulce č. 16. Důležitá data jsou pak zhodnocena i graficky obdobně jako tomu bylo

u ostatních materiálů. Graf 8 ukazuje pokles CaO v čase u vzorku skla mletého ve vibračním diskovém mlýnu, oproti tomu graf č. 9 ukazuje úbytky CaO pro všechny jemnosti mletí skla v planetovém mlýnu.

SKLO - VIBRAČNÍ DISKOVÝ MLÝN (VÁPENNÁ KAŠE + SKLO)							
	navážka	Teplota reakce			úbytek hmotnosti		
DÉLKA REAKCE [dny]	[mg]	T1 [°C]	T2 [°C]	T3 [°C]	M1 [%]	M2 [%]	M3 [%]
1	70,464	400 - 530	660 - 860	-	8,2611	10,0396	-
7	69,734	400 - 530	650 - 850	-	8,6612	8,336	-
28	71,221	420 - 520	660 - 860	-	6,1689	11,1508	-
Vypočtené hodnoty dle chemických rovnic							
Vypočtený obsah látek							
DÉLKA REAKCE [dny]	% Ca(OH) ₂	% CaCO ₃	Σ				
1	33,97644365	22,83262	-				
7	35,62198421	18,9582	-				
28	25,37159498	25,35977	-				
	% CaO	% CaO	Σ CaO				
1	25,71551647	12,79302	38,50853				
7	26,9609654	10,6222	37,58316				
28	19,20282403	14,20897	33,41179				

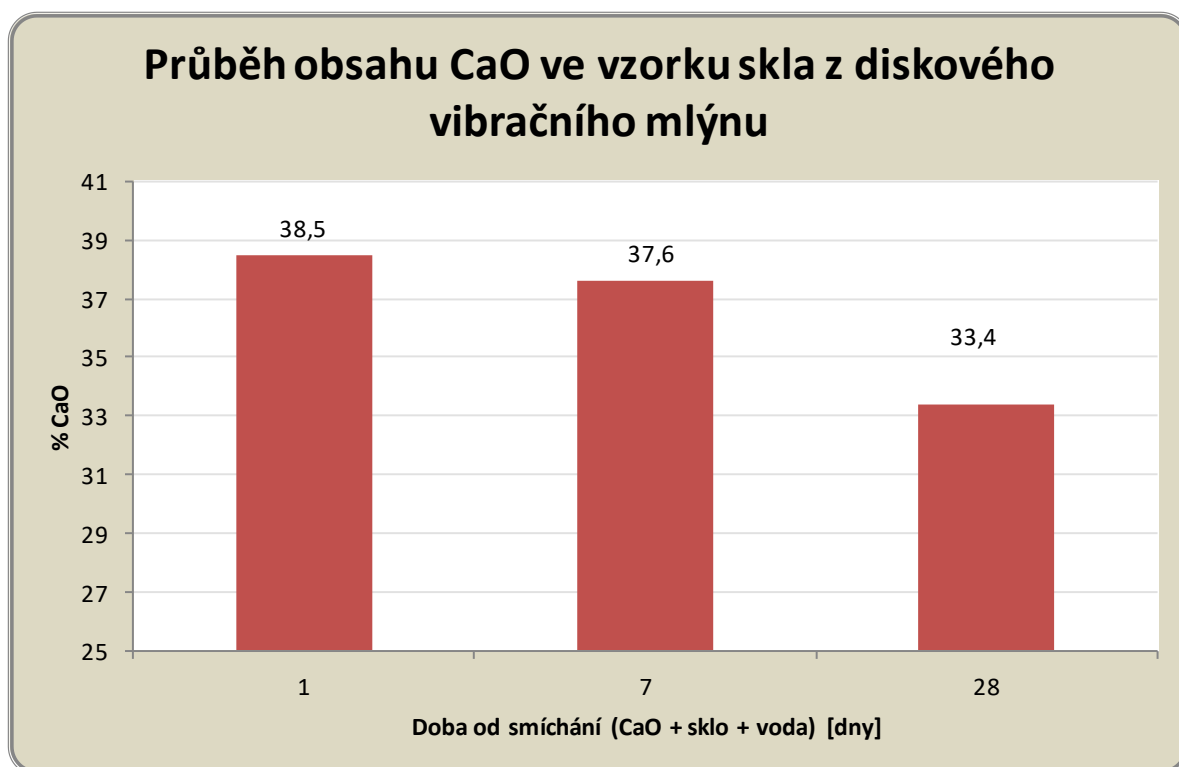
Tab 14. Získané a vypočtené hodnoty obsahů Ca(OH)₂, CaCO₃, a celkového obsahu CaO u skla mletého na vibračním mlýnu smíchaného s vápnem

SKLO - PLANETOVÝ MLÝN (VÁPENNÁ KAŠE + SKLO)								
DÉLKA REAKCE [dny]	MĚRNÝ POVRCH [m ² /kg]	Navážka [mg]	Teplota reakce			Úbytek hmotnosti		
			T1 [°C]	T2 [°C]	T3 [°C]	M1 [%]	M2 [%]	M3 [%]
1	400	69,814	420 - 540	640 - 830	-	8,5961	6,4248	-
	450	67,778	430 - 530	640 - 820	-	7,8787	5,6632	-
	500	69,636	430 - 530	640 - 820	-	8,5665	6,0249	-
7	400	69,304	420 - 530	650 - 810	-	9,5371	4,4256	-
	450	70,455	410 - 520	640 - 820	-	6,5412	5,0632	-
	500	71,9	420 - 520	650 - 820	-	7,4641	4,8502	-
28	400	69,504	440 - 540	640 - 810	-	6,6606	4,3903	-
	450	70,366	420 - 530	650 - 810	-	3,5183	4,6423	-
	500	71,104	440 - 530	620 - 810	-	3,9238	5,4327	-

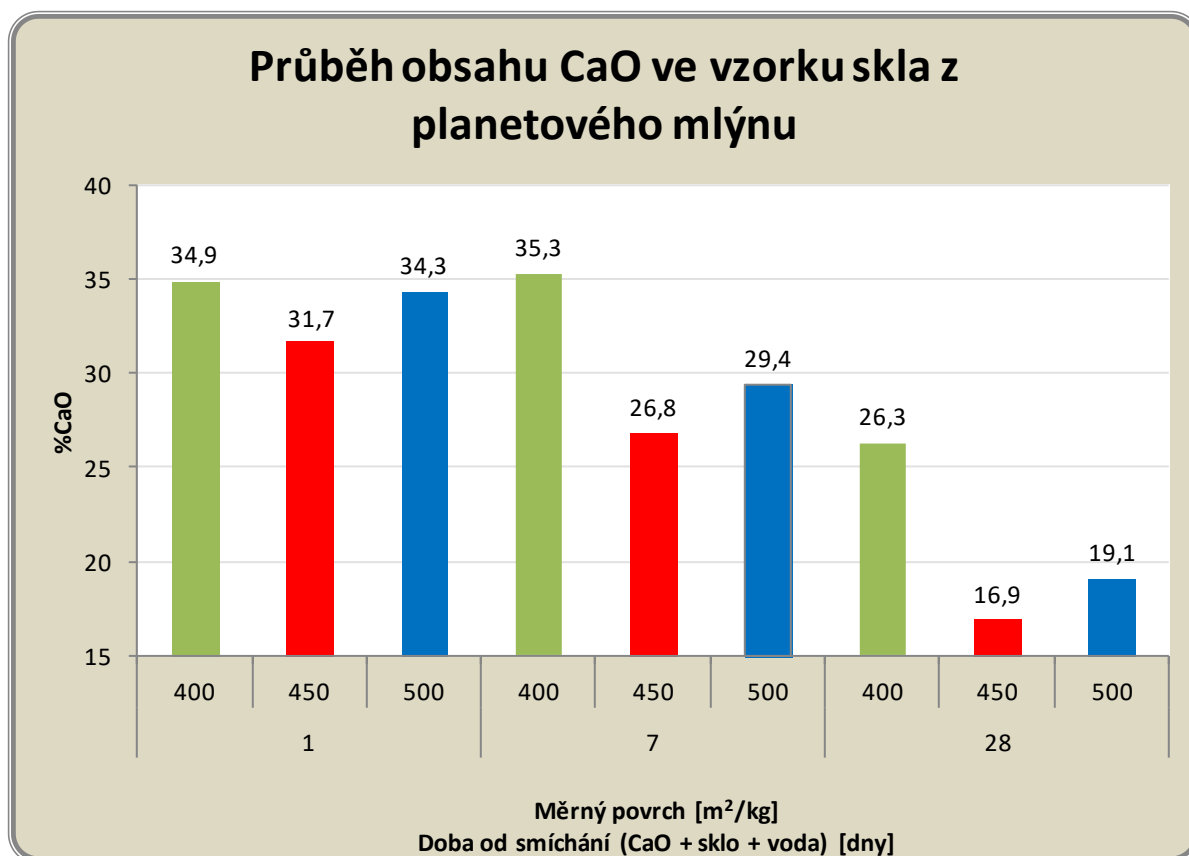
Tab 15. Získané hodnoty z DTA analýzy - sklo, planetový mlýn

Vypočtené hodnoty dle chemických rovnic				
DÉLKA REAKCE [dny]	MĚRNÝ POVRCH [m ² /kg]	Vypočtený obsah látek		
		% Ca(OH) ₂	% CaCO ₃	Σ
1	400	35,35423942	14,61164	-
	450	32,40370007	12,87957	-
	500	35,23249986	13,70216	-
7	400	39,22440605	10,06495	-
	450	26,90279905	11,51501	-
	500	30,69852357	11,0306	-
28	400	27,39387014	9,984665	-
	450	14,47014583	10,55778	-
	500	16,13789563	12,35535	-
0		% CaO	% CaO	Σ CaO
1	400	26,75831925	8,186838	34,94516
	450	24,52516488	7,216365	31,74153
	500	26,66617906	7,677263	34,34344
7	400	29,68750556	5,639346	35,32685
	450	20,36173589	6,451812	26,81355
	500	23,23457972	6,180395	29,41497
28	400	20,73340947	5,594365	26,32777
	450	10,95191943	5,915477	16,8674
	500	12,21417772	6,922649	19,13683

Tab 16. Vypočtené hodnoty z DTA analýzy - sklo, planetový mlýn



Graf 8. Průběh obsahu CaO ve vzorku skla z diskového vibračního mlýnu



Graf 9. Průběh obsahu CaO ve vzorku skla z planetového mlýnu

U skla mletého na diskovém mlýnu bylo dosaženo od 1. dne do 28. dne úbytku CaO o 5,1 %, oproti tomu u skla mletého na planetovém mlýnu bylo dosaženo úbytku 15,2 % CaO. To je velký rozdíl zejména při porovnávání stejného měrného povrchu. Jednalo se vůbec o nejvyšší úbytek CaO v rámci měření. Sklo také dosáhlo vůbec nejnížší konečné hodnoty obsahu CaO a to u měrného povrchu 450 m²/kg, kde byla konečná hodnota pouhých CaO 16,9 %. Tuto informaci ale je nutné doplnit o fakt, že sklo neobsahovalo velké množství CaO ve svém chemickém složení např. oproti strusce.

Při pozorování změn konzistence u skla v průběhu provádění experimentu jsem se setkal se zvláštní situací, kdy sklo mleté na vibračním mlýnu neztuhlo, naopak sklo mleté v planetovém mlýnu smíchané s CaO již po 7 dnech ztuhlo obdobně jako struska. Po 28 dnech dokonce působilo ztuhleji než struska a vytvořilo na omak pevnou, ale vlhkou rozpraskanou strukturu. Když se podívám do tabulky vypočtených hodnot, pro sklo a planetový mlýn, tak pokud zanedbám skoro stabilní obsah karbonátů, který spíše klesal, uvidím velký pokles obsahu Ca(OH)₂. Vysokou pucolánovou aktivitu skla tedy přisuzuji vysokému množství amorfního SiO₂, ale v tomto případě také mlecí technologii, která měla velký vliv na úbytek CaO. O tomto případě je možné uvažovat jako o efektu

mechanické aktivace a tím zvýšení pucolánové aktivity, prostřednictvím planetového mlýnu. Rozdíly mezi měrnými povrchy pak naznačují, že se pucolánová aktivita skla pohybuje skokově až od určitého měrného povrchu a sklo je velice aktivní. Předpokládám tedy, že v tomto případě došlo k dosažení hranice plastického lomu, což je podmínka pro dosažení mechanické aktivace, kterou uvádí i článek [12], který je podrobněji rozebírán v teoretické části práce. Možné využívání skla jako příměs do cementů se jeví jako dobrý nápad. Při vysokých měrných površích se zvyšuje aktivita skla a zároveň velká jemnost má tendence odstraňovat nebezpečí poškození betonu vlivem alkalicko-křemičité reakce.

D. Cihla

V následujících tabulkách jsou opět uvedena data získaná z DTA analýzy. Přesněji v tabulce č. 17 jsou uvedeny získané a vypočtené hodnoty obsahů Ca(OH)_2 a CaCO_3 , i vypočtený celkový obsah CaO pro cihlu mletou ve vibračním diskovém mlýnu. V tabulce č. 18 jsou pouze získaná data pro cihlu namletou v planetovém mlýnu, přičemž vypočtené obsahy CaO pak obsahuje tabulka č. 19. Pro přehlednost výsledků byly opět vyhodnoceny nejdůležitější hodnoty graficky, a to v grafech č. 10 a 11.

CIHLA - VIBRAČNÍ DISKOVÝ MLÝN (VÁPENNÁ KAŠE + CIHLA)							
	navážka	Teplota reakce			úbytek hmotnosti		
DÉLKA REAKCE [dny]	[mg]	T1 [°C]	T2 [°C]	T3 [°C]	M1 [%]	M2 [%]	M3 [%]
1	70,895	420 - 530	660 - 860	-	10,4613	8,3199	-
7	69,874	420 - 540	630 - 860	-	9,2329	11,1243	-
28	69,169	420 - 540	650 - 850	-	9,4721	7,9883	-
Vypočtené hodnoty dle chemických rovnic							
	Vypočtený obsah látek						
DÉLKA REAKCE [dny]	% Ca(OH)_2	% CaCO_3	Σ				
1	43,02547724	18,92158	-				
7	37,97328523	25,2995	-				
28	38,95707254	18,16744	-				
	% CaO	% CaO	ΣCaO				
1	32,56439608	10,60168	43,16608				
7	28,74057838	14,1752	42,91578				
28	29,48517069	10,17914	39,66431				

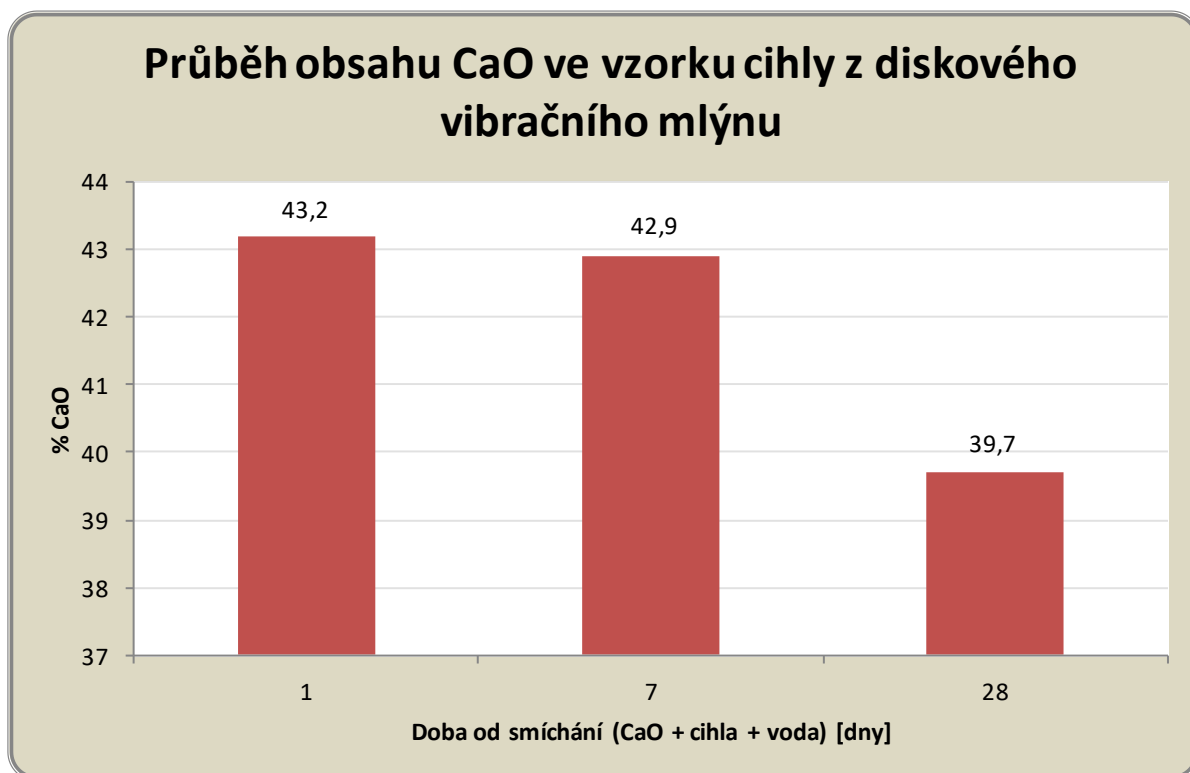
Tab 17. Získané a vypočtené hodnoty obsahů Ca(OH)_2 , CaCO_3 , a celkového obsahu CaO u cihly mleté na vibračním mlýnu smíchané s vápnem

CIHLA - PLANETOVÝ MLÝN (VÁPENNÁ KAŠE + CIHLA)								
DÉLKA REAKCE [dny]	MĚRNÝ POVRCH [m ² /kg]	Navážka [mg]	Teplota reakce			Úbytek hmotnosti		
			T1 [°C]	T2 [°C]	T3 [°C]	M1 [%]	M2 [%]	M3 [%]
1	400	69,841	410 - 530	640 - 800	-	11,0627	3,1786	-
	450	70,317	400 - 530	640 - 820	-	10,866	4,4516	-
	500	70,769	400 - 520	650 - 820	-	9,8353	4,6731	-
7	400	68,639	410 - 540	630 - 790	-	10,8982	3,0898	-
	450	71,401	430 - 550	650 - 810	-	10,7312	3,9943	-
	500	72,283	430 - 550	650 - 820	-	8,0596	5,8177	-
28	400	71,402	430 - 550	630 - 840	-	8,5103	6,5609	-
	450	70,607	430 - 550	640 - 830	-	8,9673	6,4339	-
	500	72,283	430 - 550	610 - 830	-	8,1126	6,4699	-

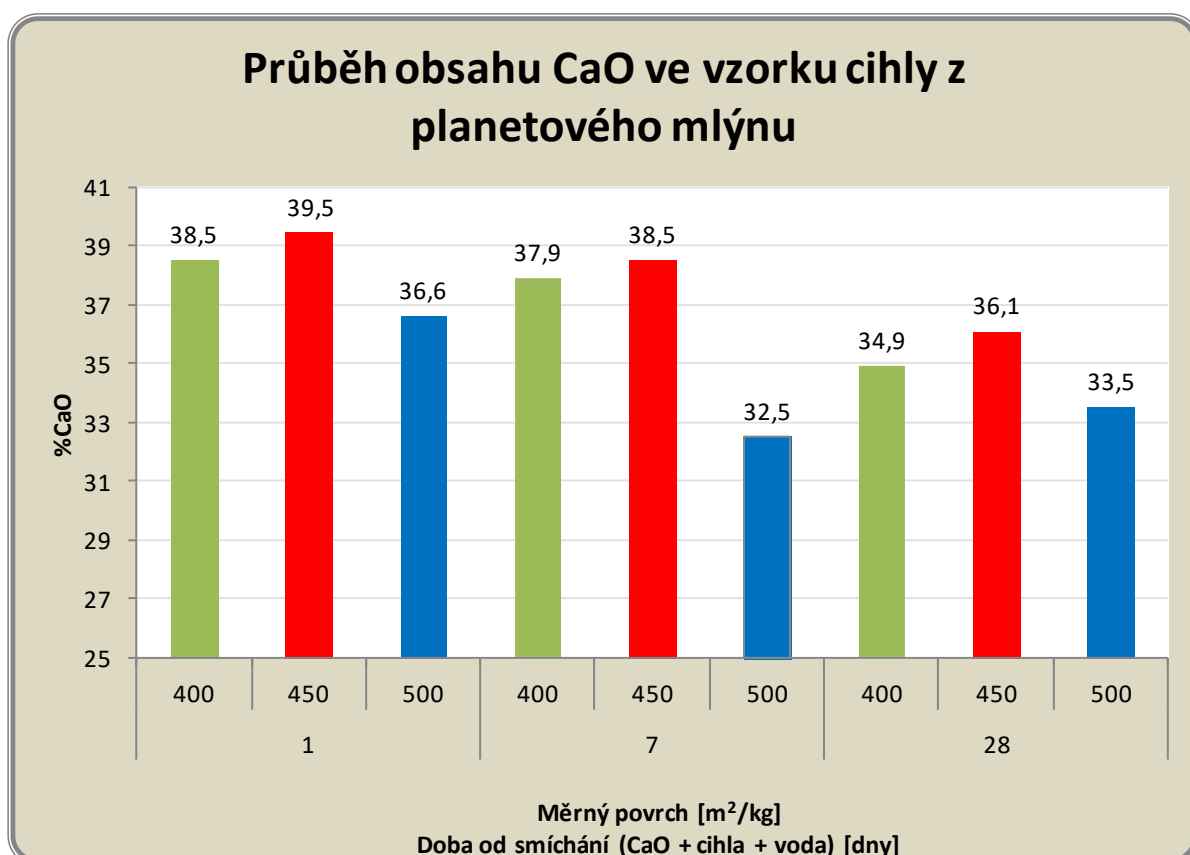
Tab 18. Získané hodnoty z DTA analýzy - cihla, planetový mlýn

Vypočtené hodnoty dle chemických rovnic				
DÉLKA REAKCE [dny]	MĚRNÝ POVRCH [m ² /kg]	Vypočtený obsah látek		
		% Ca(OH) ₂	% CaCO ₃	Σ
1	400	45,4989291	7,228949	-
	450	44,68993678	10,12408	-
	500	40,45084992	10,62782	-
7	400	44,82236969	7,026996	-
	450	44,13552822	9,08406	-
	500	33,14770978	13,23094	-
28	400	35,00135919	14,92116	-
	450	36,88091939	14,63233	-
	500	33,36568941	14,71421	-
0		% CaO	% CaO	Σ CaO
1	400	34,43646053	4,050349	38,48681
	450	33,82416409	5,672477	39,49664
	500	30,61575567	5,954725	36,57048
7	400	33,92439767	3,937195	37,86159
	450	33,40455271	5,08976	38,49431
	500	25,08827838	7,413238	32,50152
28	400	26,49123722	8,360265	34,8515
	450	27,91380698	8,198434	36,11224
	500	25,25325912	8,244307	33,49757

Tab 19. Vypočtené hodnoty z DTA analýzy - cihla, planetový mlýn



Graf 10. Průběh obsahu CaO ve vzorku cihly z diskového vibračního mlýnu

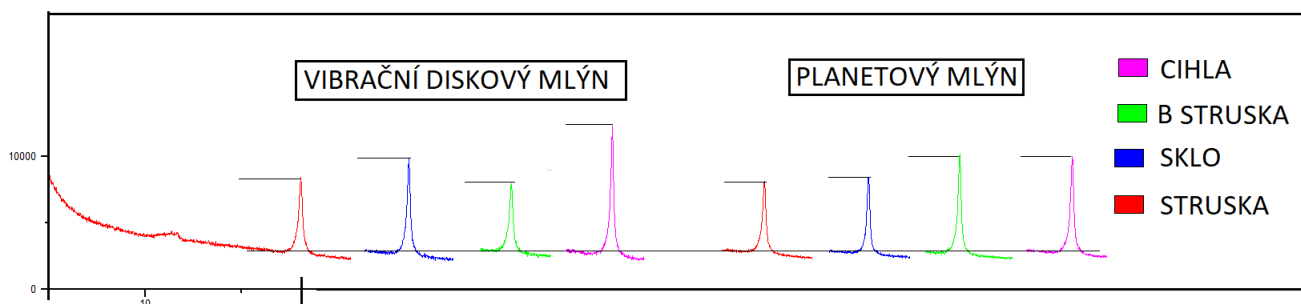


Graf 11. Průběh obsahu CaO ve vzorku cihly z planetového mlýnu

Cihla namletá jak v planetovém, tak v diskovém mlýnu dosáhla úbytku CaO okolo 3 až 3,5 %. Mezi mlecími technologiemi je nepatrný rozdíl ve prospěch planetového mlýnu, jako u všech testovaných materiálů. Celkový obsah CaO byl ale velice nízký a nelze předpokládat velkou pucolánovou reakci. Mé domněnky dokládá i fakt, že při vlastním testování cihla působila po celou dobu experimentu stejným tekutým stavem a nevykazovala ani po 28 dnech tendence k tuhnutí.

4.3.4 VÝSTUPY Z RTG ANALÝZY

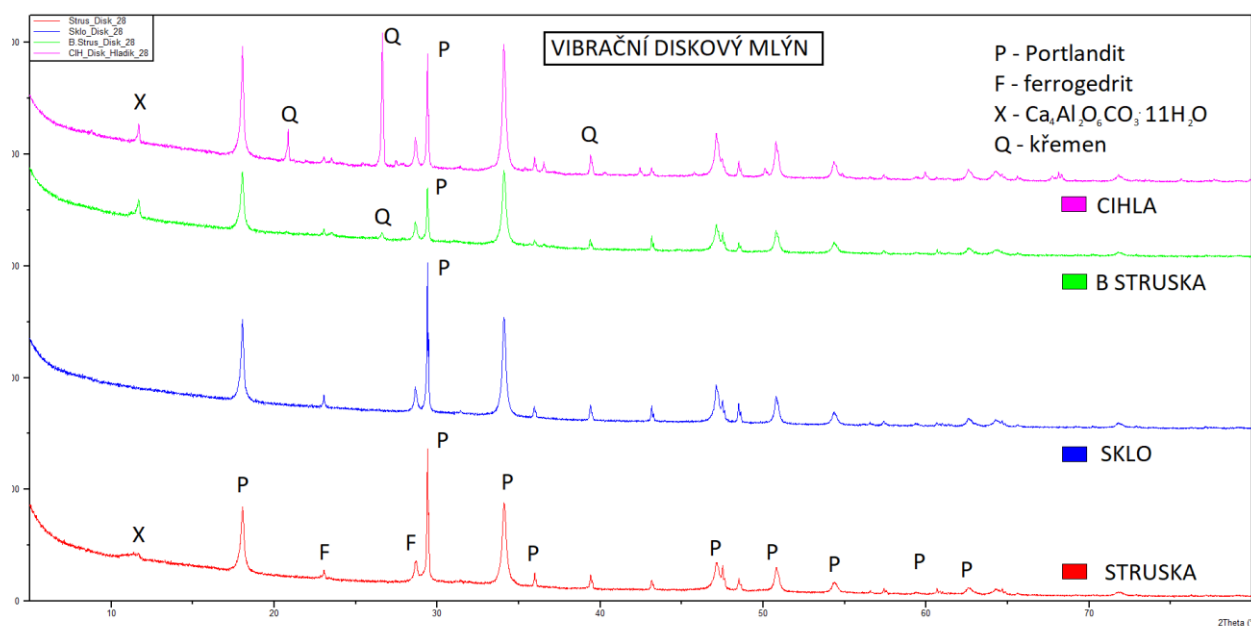
U RTG analýzy jsem se soustředil zejména na pozorování velikostí a tvarů linií CaOH_2 . Pro snadnější porovnání jsem vytáhl z rentgenogramů testovaných materiálů mletých na planetovém a diskovém mlýnu rozeznatelný vrchol "peak" portlanditu při jemnostech mletí $500 \text{ m}^2/\text{kg}$. Vrcholy jsem srovnal na vodící přímce do jedné roviny a naznačil rozdílné intenzity, patrné na obrázku č. 19.



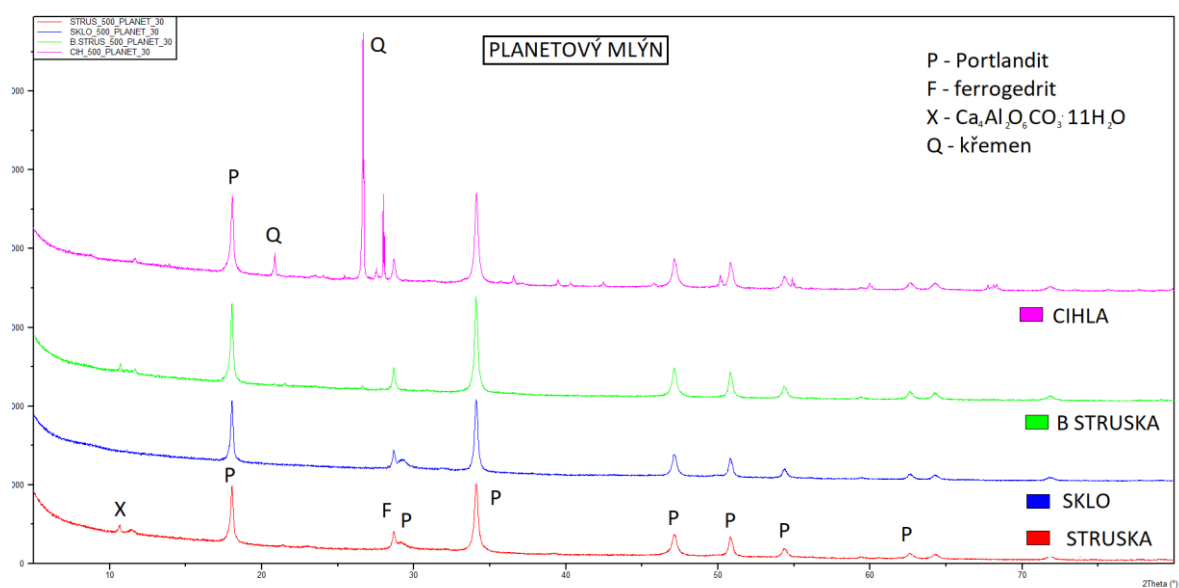
Obr 19. První výrazné vrcholy Portlanditu z rentgenogramů testovaných materiálů (jemnost mletí obou mlecích technologií $500 \text{ m}^2/\text{kg}$, stejný úhel 2θ)

Nejnižších intenzit dosahovala struska z planetového i vibračního mlýnu. B struska a cihla mletá v planetovém mlýně dosahovala podobných tvarů i intenzit. Obdobně nízkou intenzitu pak je možno pozorovat i u skla mletého v planetovém mlýnu. Ve vibračním mlýnu pak měla překvapivě nízkou intenzitu B struska a nejvyšší intenzitu vykazovala cihla.

Na Grafech č. 12 a 13 jsou pak celé rentgenogramy, ze kterých byly vytaženy "peaky" do obrázku č. 19.



Graf 12. Vyhodnocení RTG vybraných materiálů mletých na vibračním diskovém mlýnu (jemnost mletí $500 \text{ m}^2/\text{kg}$)



Graf 13. Vyhodnocení RTG vybraných materiálů mletých na planetovém mlýnu (jemnost mletí $500 \text{ m}^2/\text{kg}$)

4.4 ČÁST DRUHÁ - MECHANICKÁ AKTIVACE CEMENTU

Druhá část experimentu mé diplomové práce se zabývá mechanickou aktivací cementu vysokorychlostním mletím.

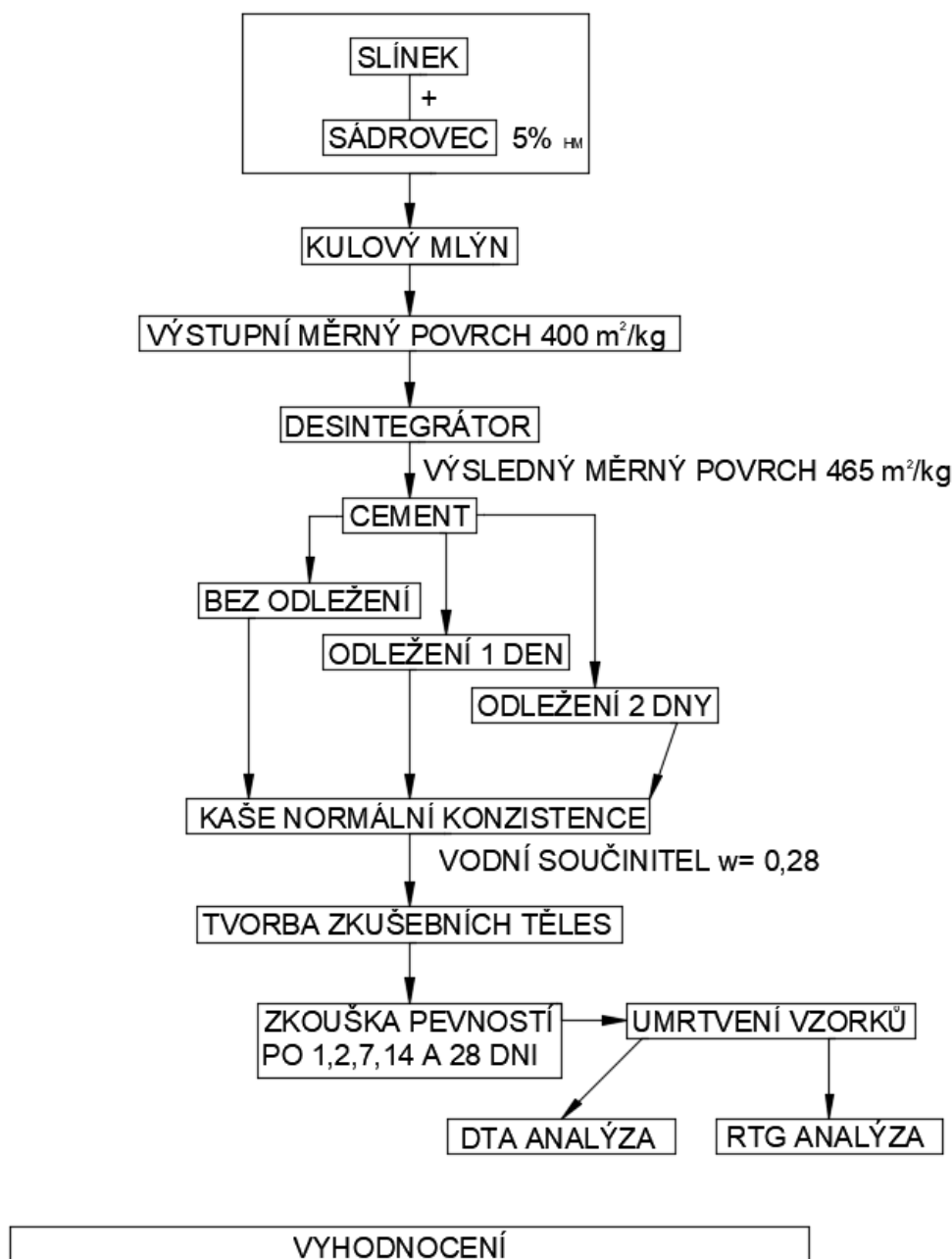
4.4.1 CÍLE DRUHÉ ČÁSTI

Cílem této části je prověřit mechanickou aktivaci cementu pomocí vysokorychlostního mlýnu, a porovnat zjišťované parametry s běžně používanou metodou mletí v cementářské výrobě. Jako běžně používaný mlýn v cementářské technologii bude použit kulový mlýn.

Cílem je také ověřit vliv doby odležení namletého materiálu na zachování efektu mechanické aktivace a na vlastnosti výsledného produktu v různých stádiích hydratace. Je důležité zhodnotit výsledné fyzikálně mechanické vlastnosti a zároveň zhodnotit i průběh hydratačního procesu.

Mletí na desintegrátoru neprobíhalo v areálu školy, ani ve výzkumném centru AdMaS, což ovlivnilo volbu velikosti těles, množství těles a další. Měrný povrch se po domletí v desintegrátoru kontroloval klasickým ručním Blainovým přístrojem. Následně byly provedeny kontrolní měření na automatickém Blainově přístroji pro porovnatelnost všech uvažovaných měrných povrchů.

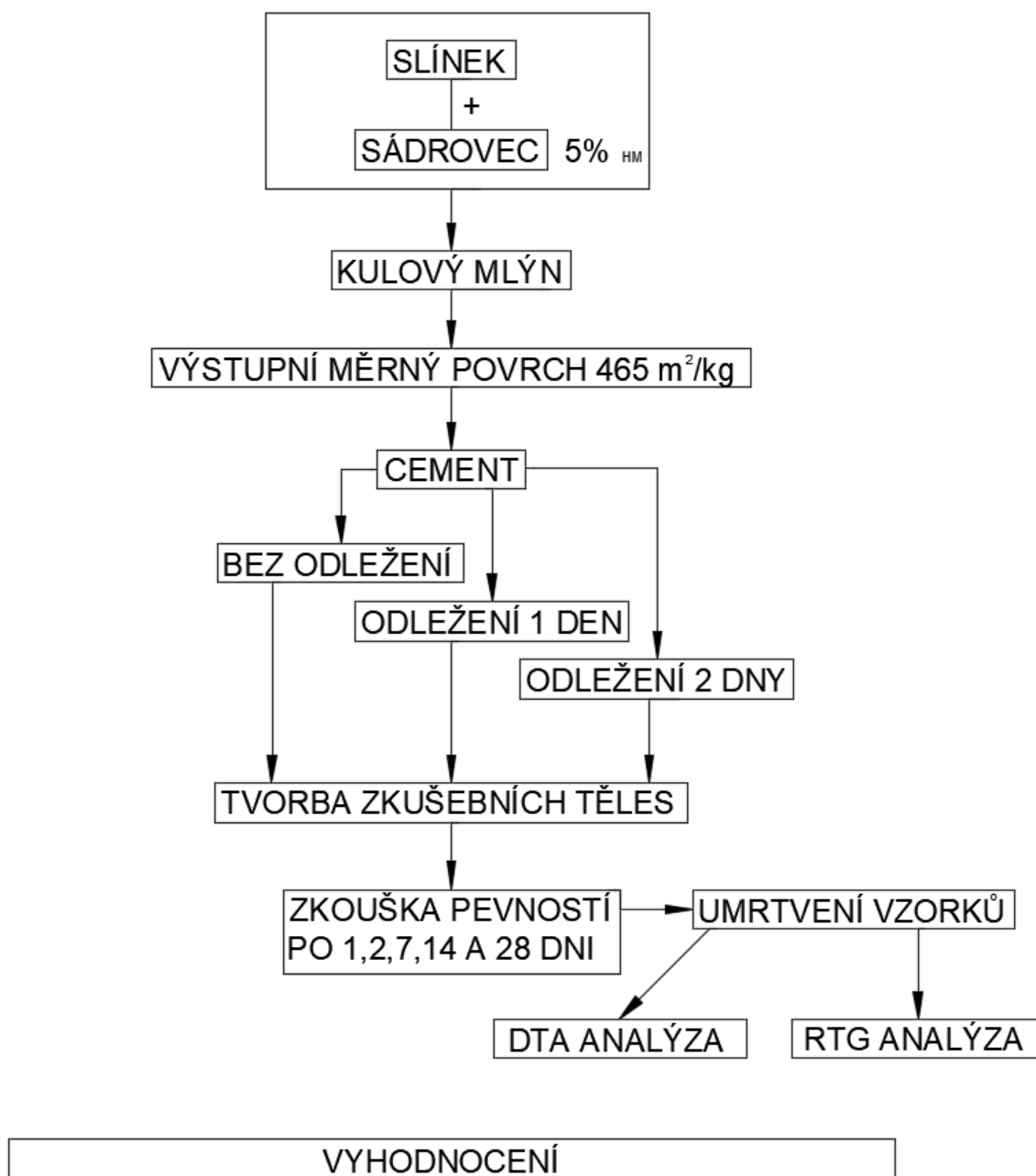
4.4.2 METODIKA A POSTUP DRUHÉ ČÁSTI



Obr 20. Schéma postupu druhé části experimentu - mletí v desintegrátoru

Jak je naznačeno na obrázku č. 20, nejprve bylo provedeno mletí v kulovém mlýnu na měrný povrch 400 m²/kg. Takto předemletý cement byl následně domílán na desintegrátoru. Výstupní hodnota měrného povrchu, která byla dosažena, se pak stala požadovanou výstupní hodnotou i pro mletí v kulovém mlýnu. Stejně tak vodní součinitel

byl zvolen na základě zkoušky kaše normální konzistence, stejný vodní součinitel byl pak použit u tvorby těles z cementu mletého v kulovém mlýně.



Obr 21. Schéma postupu druhé části experimentu - mletí v kulovém mlýnu

Při mletí v kulovém mlýnu (Obr. 21) bylo postupováno tak, aby byl proces co nejvíce podobný procesu mletí v desintegrátoru. Rozdílem bylo, že výsledný měrný povrch byl od počátku požadován a mlecí proces se tomu tedy musel přizpůsobit.

4.4.2.1 Použité materiály

- Slínek z cementárny CEMENT HRANICE a.s.,
- sádrovec PRECHEZA,
- isopropylalkohol C₂H₈O (99,5%).

4.4.2.2 Příprava materiálu

Sádrovec byl dodán již v namletém stavu, a tak ho nebylo nutné nijak upravovat. Nejdůležitější bylo přesně vážit a spočítat 5% dávky k navážkám do mlýnu. Slínek byl nejdříve podrcen na čelistovém drtiči Retsch BB 200, poté byl smíchán se sádrovcem a výsledná směs byla dávkována do mlýnu.

4.4.2.3 Postup mletí v desintegrátoru

Jak již bylo naznačeno ve schématu mletí v desintegrátoru, slínek se sádrovcem byl nejdříve namlet v kulovém mlýně. Jednalo se o kulový mlýn Brio Hranice s omílacím bubnem OM20f. Nastavení mlýnu po celou dobu práce s mlýnem nebylo pozměněno a otáčky byly ponechány na maximální hodnotě 65 otáček za minutu.

Při mletí na výsledný měrný povrch 400 m²/kg bylo postupováno tak, že nejprve bylo provedeno mletí po dobu 5 minut, následně bylo zjištěno malé zdrobnění materiálu, tak se přistouplilo k delšímu časovému intervalu 20 minut. Po kontrole měrného povrchu se dále postupovalo opět v kratších mlecích cyklech a vždy byl kontrolován měrný povrch. Z důvodu, že mlecí proces v kulovém mlýně se zakončuje vysypávací fází, při které se vymění kryt mlecího bubnu za perforovanou desku a nastaví se doba vysypání deset až patnáct minut, muselo být uvažováno tak, že se cement ještě částečně domele při vysypávání. Při kontrole měrného povrchu v intervalech po 5 minutách se stanovil průměrný přírůstek měrného povrchu za poslední cykly a podle toho bylo mletí ukončeno těsně před dosažením požadovaného měrného povrchu a cement se začal vysypávat.

Po vysypání cementu proběhla homogenizace v laboratorním šnekovém homogenizátoru po dobu čtyřiceti minut. Pro zajištění ještě lepší homogenizace byl proces přerušován každých deset minut, cement vysypán, homogenizátor očištěn. Takto se postupovalo celkem třikrát, tedy po 10, 20 a 30 minutách.

Po důkladné homogenizaci cementu byl znovu ověřen výstupní měrný povrch na automatickém Blainově přístroji.

Takto předpřipravený cement byl zataven po jednotlivých kilech do umělohmotných sáčků a směřoval k vysokorychlostnímu mlýnu. Jednalo se o desintegrátor se dvěma protiběžnými rotory, jejichž rychlost byla 12000 ot/minutu. Výkon motorů byl $2 \cdot 4,5$ KW, přičemž rychlost mletí byla 1 kilogram za minutu. Pro mletí na vysokorychlostním mlýnu byly k dispozici tři sady nových rotorů. Pro provedení experimentu s odležením bylo nutné provést vlastní mletí tři dny po sobě. Na každé mletí tedy byla použita nová sada rotorů, přesněji se jednalo o CR rotory s kubickými zuby vyvinuté firmou FFservis. Cement domletý desintegrátorem v pondělí tak byl použit pro výrobu zkušebních těles po dvoudenním odležení, cement domletý v úterý pro tělesa s jednodenním odležením, a cement domletý ve středu byl okamžitě zpracován pro výrobu těles bez odležení.

Z domletého cementu v desintegrátoru byla připravena zkušební tělesa rozměrů $20 \cdot 20 \cdot 100$ mm. Počet zkušebních těles byl navržen tak, aby bylo možné provádět zkoušky pevnosti po 1, 2, 7, 14 a 28 dnech. Pro zajištění správnosti výsledků pak byla vyrobena z každé fáze odležení na každou zkoušku pevnosti 3 zkušební tělesa. Před přípravou zkušebních těles byla provedena zkouška kaše normální konzistence pro stanovení optimálního vodního součinitele.

4.4.2.4 Postup mletí v kulovém mlýnu

Při postupu experimentální části do další fáze mletí cementu v kulovém mlýně (Obr. 22), bylo postupováno co nejbližše mlecímu procesu v desintegrátoru pro zajištění porovnatelnosti výsledků. Opět nejdříve došlo k předemletí cementu na měrný povrch $400 \text{ m}^2/\text{kg}$. V tomto případě ale proběhla příprava cementu částečně odlišně od přípravy pro mletí v desintegrátoru. Při přípravě pro mletí v desintegrátoru byl cement připraven několik dní dopředu. Při přípravě pro mletí v kulovém mlýně byl cement v první den mletí rozdělen do tří navážek, z nichž jedna byla domleta rovnou na požadovaný měrný povrch $465 \text{ m}^2/\text{kg}$, a další dvě navážky byly pouze nachystány na měrný povrch $400 \text{ m}^2/\text{kg}$. Tyto navážky pak byly postupně v dalších dvou dnech domlety na požadovaný měrný povrch $465 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Dávka navážek cementu byla vyšší než potřebná, s velkou rezervou z důvodu optimalizace mlecího procesu v kulovém mlýnu. Všechn cement pomletý v kulovém

mlýnu ale směřoval do homogenizátoru a poté byl znovu navážen do pytlů po 1 kg a následně byl zataven. Odležení probíhalo tedy v zataveném pytli, aby nedocházelo ani k nejmenší hydrataci vlivem vzdušné vlhkosti.

Po domletí poslední části cementu byl vytvořen stejný počet zkušebních těles jako v případě mletí v desintegrátoru. Dohromady tedy bylo z mletí v kulovém mlýně 45 těles o rozměrech 20 · 20 · 100 mm.



Obr 22. Kulový mlýn Brio hranice [vlastní fotografie]

4.4.2.5 Postup přípravy a umrtvování vzorků

V obou případech, ať šlo o vzorky z cementu z mletí v desintegrátoru, nebo o vzorky z mletí v kulovém mlýně, se postupovalo stejně. Tělesa byla zhotovována z cementového tmelu, který byl zpracován ručně metličkou v nerezové míse. Aby byla zachována rovnost míchacího procesu přípravy těles, vytvořil se postup:

- Smíchání cementu s vodou,
- míchání po dobu 2 minut,
- 30 vteřin bez míchání,
- znovu míchání po dobu 2 minut.

Takto připravený cementový tmel byl aplikován do forem a hutněn ve dvou vrstvách pomocí vibračního stolku. Vzorky se přikryly potravinovou folií a byly odformovány po

24 hodinách. První sada vzorků byla ihned otestována na pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku. Zbylé vzorky byly uloženy při laboratorní teplotě ponořené ve vodě v laboratorním prostředí. Vzhled vzorků je patrný z obrázku č. 23.



Obr 23. Vzorky pro zkoušku fyzikálně mechanických vlastností [vlastní fotografie]

Po zkouškách pevností byly vzorky vždy umrtveny pro pozdější prozkoumání průběhu hydratačního procesu pomocí DTA a RTG analýzy. Zbytky z podrcených vzorků zkouškami pevností byly podrceny kladivem (Obr. 24).



Obr 24. Zdrobnění zlomků, nastavení planetového mlýnu [vlastní fotografie]

Vzorky podrceny kladivem byly následně namlety v laboratorním planetovém mlýně mokrým způsobem za použití isopropylalkoholu. Nastavení mlýnu bylo pokaždé stejné a bylo použito 500 otáček za minutu, po dobu 105 sekund. Získaná pastovitá hmota byla

dále filtrována na chemické filtrační sestavě přes filtrační tkaninu a byla třikrát prolita isopropylalkoholem. Výsledné umrtvené vzorky byly uloženy do uzavíratelného sáčku a uchovávány v mrazáku.

Po dokončení všech zkoušek pevností byly provedeny RTG a DTA analýzy pro zmapování procesu hydratace mechanicky aktivovaných cementů.

4.5 VÝSLEDKY MĚŘENÍ - MECHANICKÁ AKTIVACE CEMENTU

Ve výsledcích této části experimentu jsem uvedl vybrané části výsledků a grafických srovnání. Vybrány byly zejména ty hodnoty, které mohly výrazně ovlivnit výsledky, dále potom zajímavé výstupy.

4.5.1 JEMNOST MLETÍ

V tabulce č. 20 jsou uvedeny měrné povrchy cementu mletého v desintegrátoru. Tři hodnoty naměřeného měrného povrchu jsou v tabulce 20 z toho důvodu, že se mlelo po kilogramových navážkách vždy třikrát. Hodnoty měrných povrchů jsou uvedeny sestupně a jeho hodnota klesá, z důvodu opotřebení rotorů. Jak již ale bylo uvedeno, na každé měření byly použity rotory nové, tím je nutno rozumět jednotlivá odležení, tedy O0, O1 a O2. Tabulka č. 21 obsahuje hodnoty přeměřené na automatickém Blainově přístroji, které se vztahují k cementu mletému v desintegrátoru. Tabulka č. 22 pak uvádí výsledné měrné povrchy cementu namletého v kulovém mlýnu.

DESINTEGRÁTOR		
Odležení	Vstupní měrný povrch [m ² /kg]	Naměřený měrný povrch po mletí [m ² /kg]
O2	403	499
		478
		460
O1	403	478
		467
		446
O0	403	458
		459
		441
	Průměrná hodnota měrného povrchu byla 465 m ² /kg	

Tab 20. Měrné povrchy dosažené mletím cementu v desintegrátoru (měřeno v terénu)

DESINTEGRÁTOR - kontrolní měření na automatickém blainově přístroji	
Odležení	Naměřený měrný povrch [m^2/kg]
O2	473
	467
	455
O1	481
	460
	451
O0	451
	448
	448
Průměrná hodnota měrného povrchu byla 459 m^2/kg	

Tab 21. Měrné povrchy cementu přeměřené na automatickém Blainově přístroji

KULOVÝ MLÝN		
Odležení	Požadovaný měrný povrch [m^2/kg]	Naměřený měrný povrch [m^2/kg]
O2	465	462
O1	465	484
O0	465	452
Průměrná hodnota měrného povrchu byla 466 m^2/kg		

Tab 22. Měrné povrchy cementu namletém v kulovém mlýnu

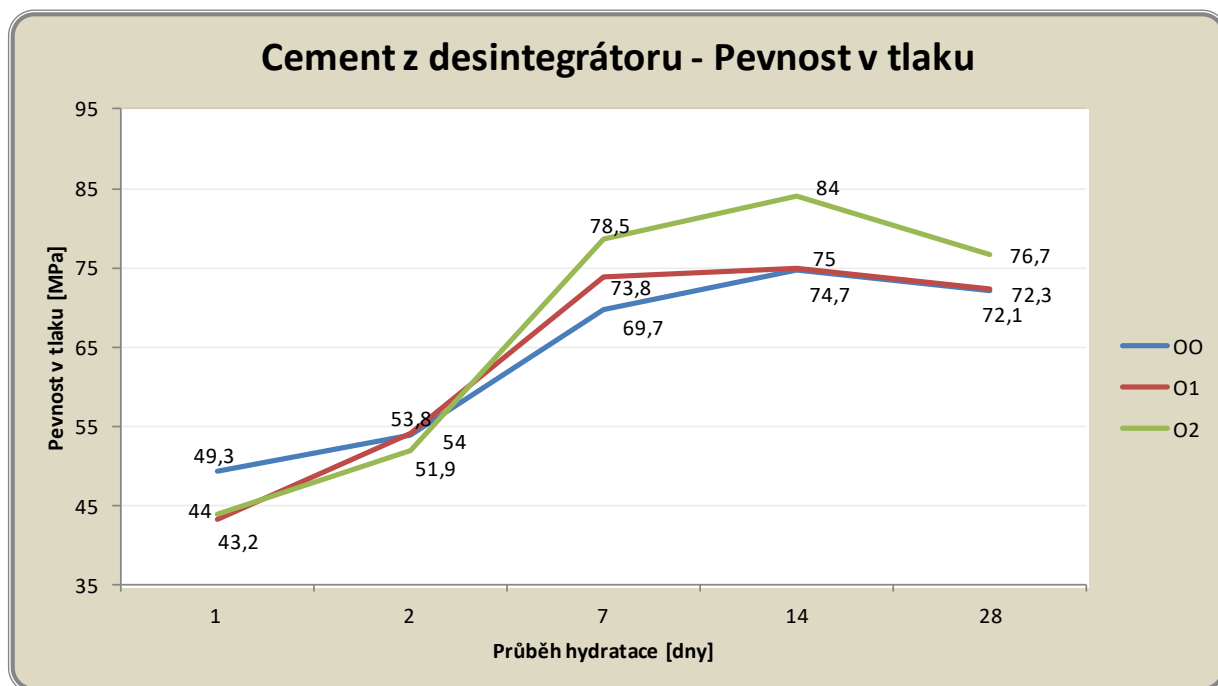
Při mletí v kulovém mlýně (Tab. 22) jsou vidět mírné odchylky měrných povrchů v rámci mlecích dávek podle odležení. Je tomu tak zejména z důvodu, že uvedené hodnoty jsou hodnoty kontrolních měření po homogenizaci. Dosáhnout naprosto přesného měrného povrchu je navíc nelehký úkol, už jen proto, že vícenásobné měření stejného vzorku vykazuje mírné odchylky v řádech jednotek.

4.5.2 FYZIKÁLNĚ-MECHANICKÉ VLASTNOSTI

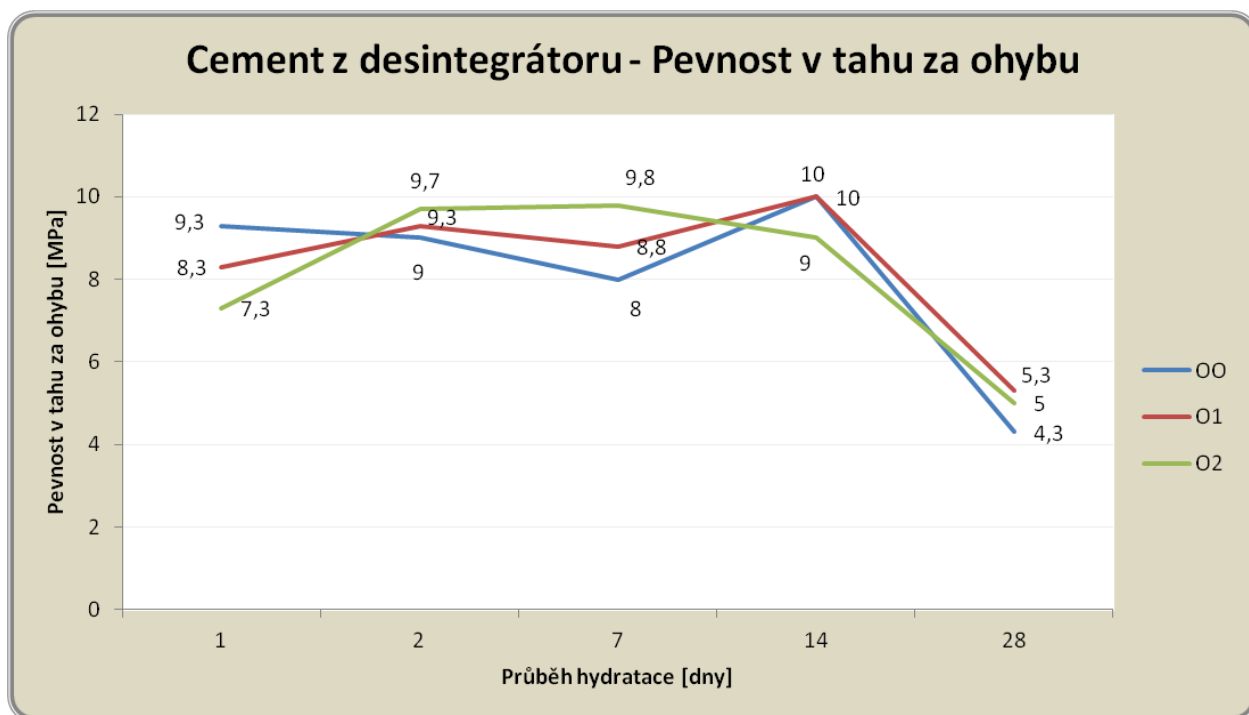
Na vzorcích byly provedeny zkoušky pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku. Při vyhodnocování byl sledován zejména vývoj pevností v čase, dále pak porovnání mlecích technologií. Podle předpokladů prokázání efektu mechanické aktivace, by měly být při stejném měrném povrchu vyšší pevnosti u cementu namletého v desintegrátoru. Efekt mechanické aktivace by se také mohl projevit zvýšenými pevnostmi cementu bez odležení v porovnání s cementem s jednodenním nebo dvoudenním odležením.

A. Cement mletý v desintegrátoru

Na následujícím grafu č. 14 byly vyhodnoceny pevnosti v tlaku cementu mletého v desintegrátoru. Na dalším grafu, tedy grafu č. 15, je pak zobrazen vývoj pevností v tahu za ohybu.



Graf 14. Průběh pevností v tlaku cementu mletého v desintegrátoru



Graf 15. Průběh pevností v tahu za ohybu cementu mletého v desintegrátoru

Pevnost v tlaku nevykazovala neobvyklé anomálie oproti běžnému náběhu pevností cementového tmelu. Překvapující byl pouze fakt, že pevnosti po 28 dnech mírně poklesly v porovnání s pevnostmi po 14 dnech. Stejný, ale výraznější pokles, je viditelný u pevnosti v tahu za ohybu. Tuto náhlou změnu pevností si vysvětlují sadou špatně vyrobených zkušebních těles. Nejvyšší pevnosti po 7, 14 i 28 dnech měl cement s nejdelším dvoudenním odležením. Obdobné nebo mírně vyšší pevnosti než cement bez odležení měla i tělesa zhotovená z cementu s jednodenním odležením.

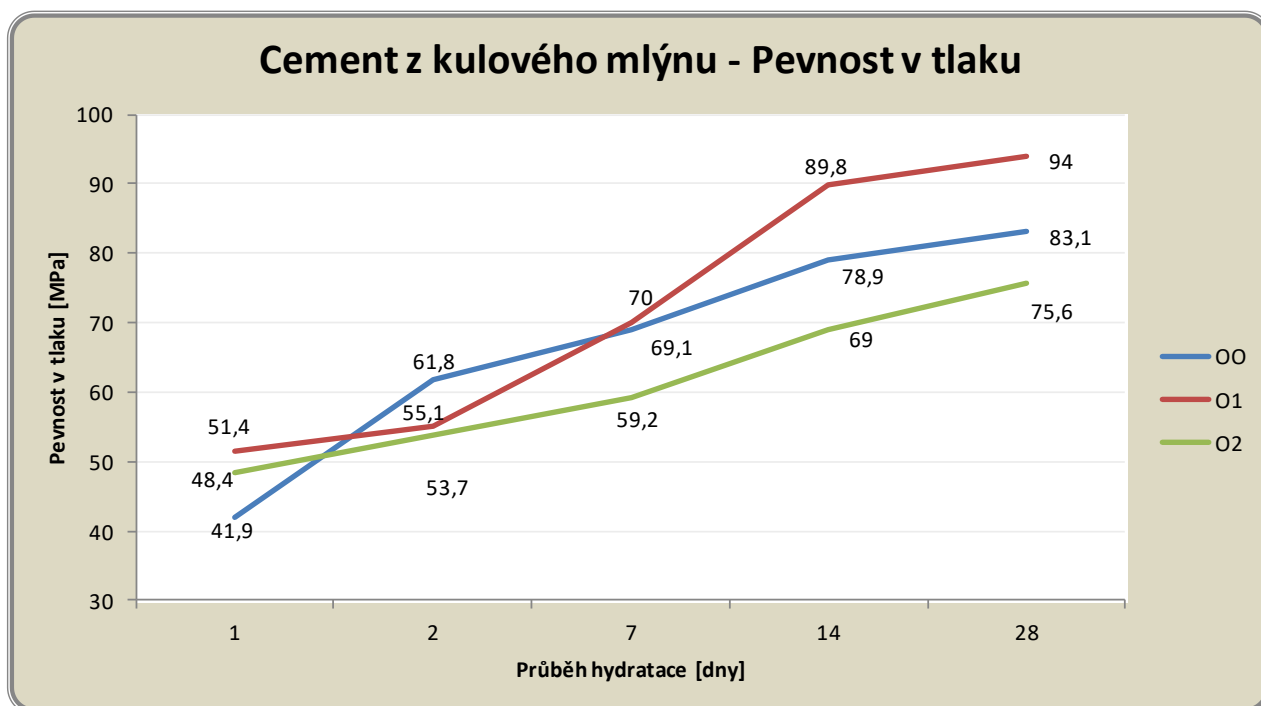
Odležení	Měrný povrch [m ² /kg]	Pevnost v tlaku [MPa]				
		1	2	7	14	28
O2	479	44	51,9	78,5	84	76,7
O1	463	43,2	54	73,8	75	72,3
O0	453	49,3	53,8	69,7	74,7	72,1

Tab 23. Pevnosti v tlaku cementu z desintegrátoru v závislosti na měrných površích

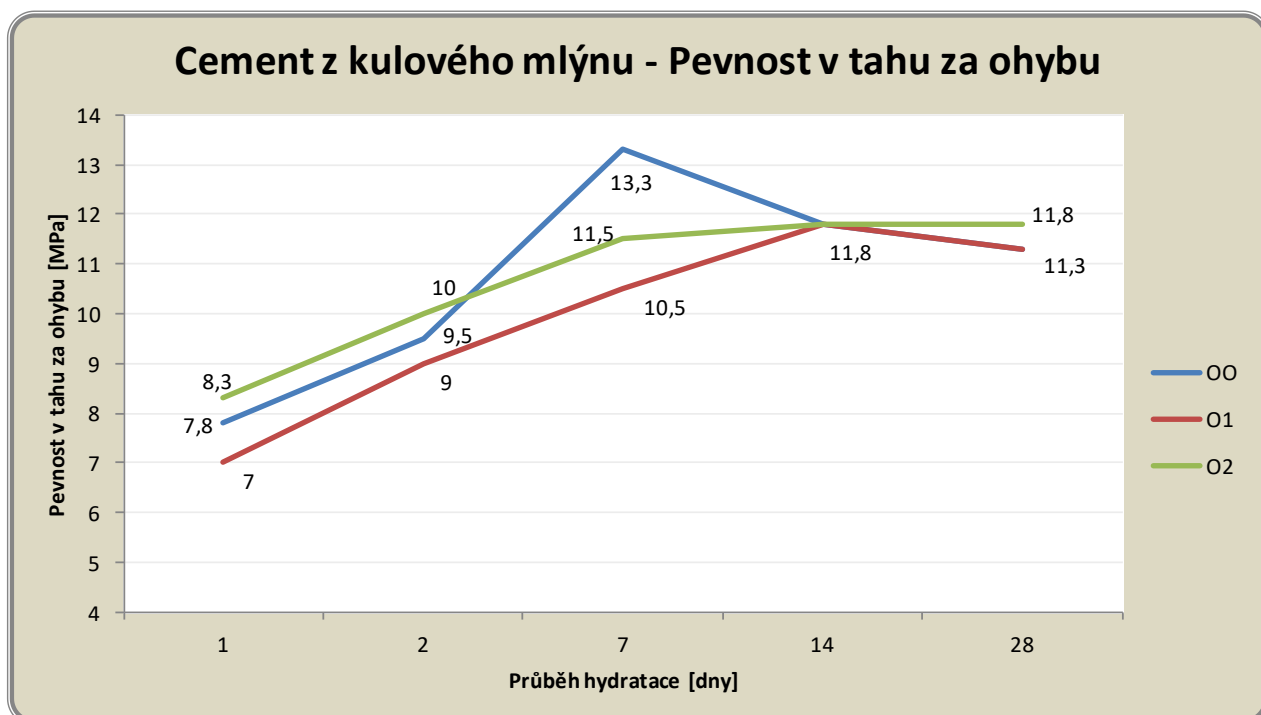
Vzhledem k faktu, že se mi bohužel nepodařilo dosáhnout přesně stejných měrných povrchů při všech cyklech mletí, porovnal jsem v tabulce č. 23 pevnosti v závislosti na měrných površích. Nejvyšší hodnoty jsou zvýrazněny tučně. Podle výsledků to vypadá, že i menší zvýšení měrného povrchu má vliv na pevnosti v tlaku. Při rozdílu průměrných měrných povrchů 26 m²/kg se průměrná pevnost po 28 dnech lišila o 4,6 MPa. Z tabulky č. 23 dále vyplývá, že odležení má vliv na pevnosti, jak je vidět na jednodenní pevnosti, kde má vzorek bez odležení pevnost v tlaku vyšší o 5,3 MPa než vzorek s dvoudenním odležením. V dalším průběhu pevností se vliv odležení, nebo chceme-li aktivace, vytratí a pevnosti se srovnají podle měrných povrchů.

B Cement mletý v kulovém mlýnu

V grafu č. 16 je vidět vývoj pevností v tlaku cementu mletého v kulovém mlýnu. Je zde vidět rozdíl jednotlivých odležení a zároveň i vývoj v čase. Na grafu č. 17 je pak vidět vývoj pevnosti v tahu za ohybu cementu mletého v kulovém mlýnu.



Graf 16. Průběh pevností v tlaku cementu mletého v kulovém mlýnu



Graf 17. Průběh pevností v tahu za ohybu cementu mletého v kulovém mlýnu

Odležení na pevnosti znovu výrazný vliv nemělo, nejvyšší pevnosti v tlaku dosahoval cement s jednodenním odležením, nejmenší pevnosti pak cement s dvoudenním odležením. Pevnost v tahu za ohybu byla proměnlivá, ale průměrné hodnoty se většinou pohybovaly v rozsahu jednoho MPa až na sedmidenní pevnost, která se pohybovala

v rozmezí tří MPa. Tabulka č. 24 pak uvádí pevnosti v tlaku v závislosti na měrném povrchu.

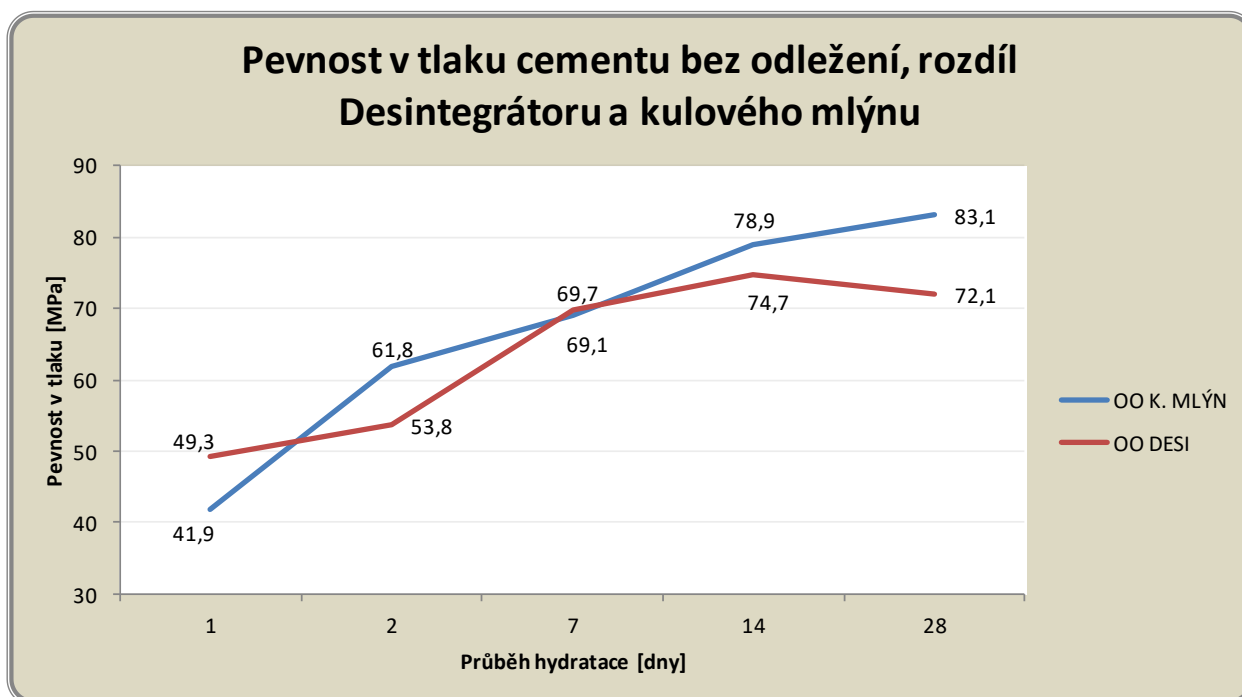
Odležení	Měrný povrch [m ² /kg]	Pevnost v tlaku [MPa]				
		1	2	7	14	28
O2	462	48,4	53,7	59,2	69	75,6
O1	484	51,4	55,1	70	89,8	94
O0	452	41,9	61,8	69,1	78,9	83,1

Tab 24. Pevnosti v tlaku cementu z kulového mlýnu v závislosti na měrných površích

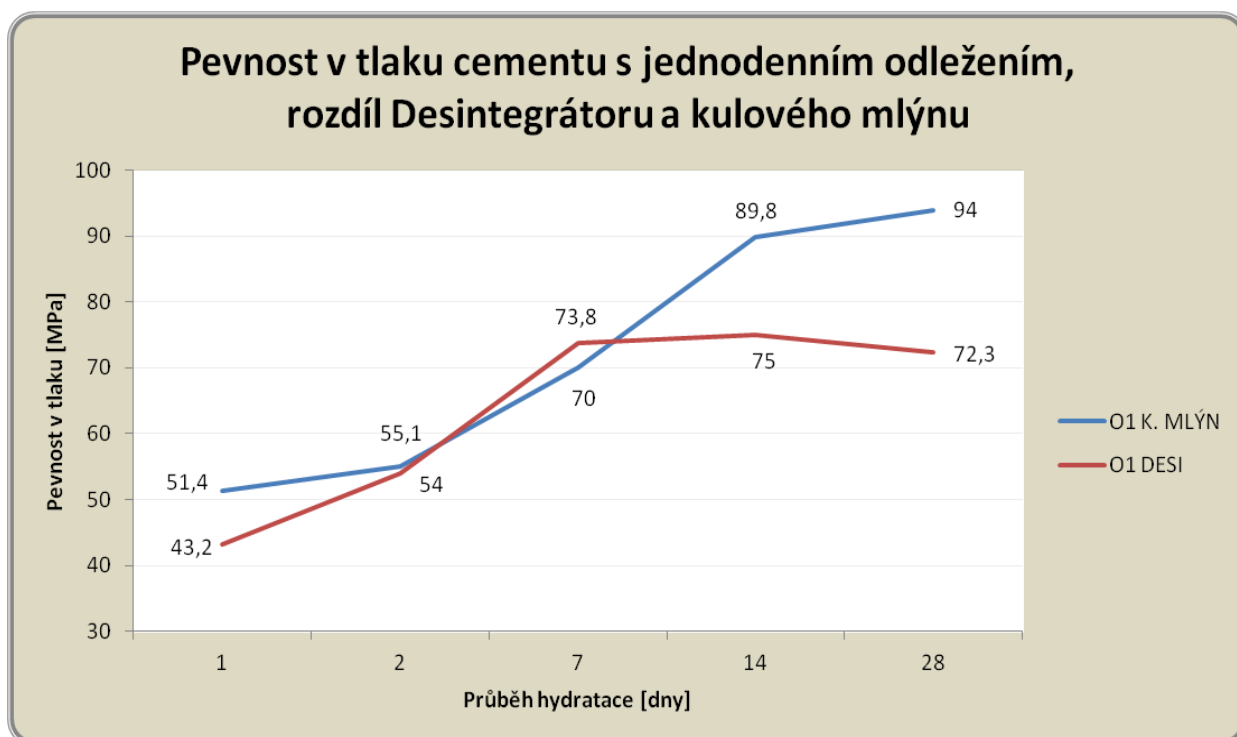
Cement s nejvyšším měrným povrchem dosáhl nejvyšších pevností v tlaku obdobně jako u cementu z desintegrátoru, ale za předpokladu, že by vývoj pevností záležel pouze na měrném povrchu, by měl vykazovat druhé nejvyšší hodnoty cement s dvoudenním odležením, který naopak měl průměrné hodnoty většinou nejnižší.

4.5.3 POROVNÁNÍ MLECÍCH TECHNOLOGIÍ Z HLEDISKA PEVNOSTÍ

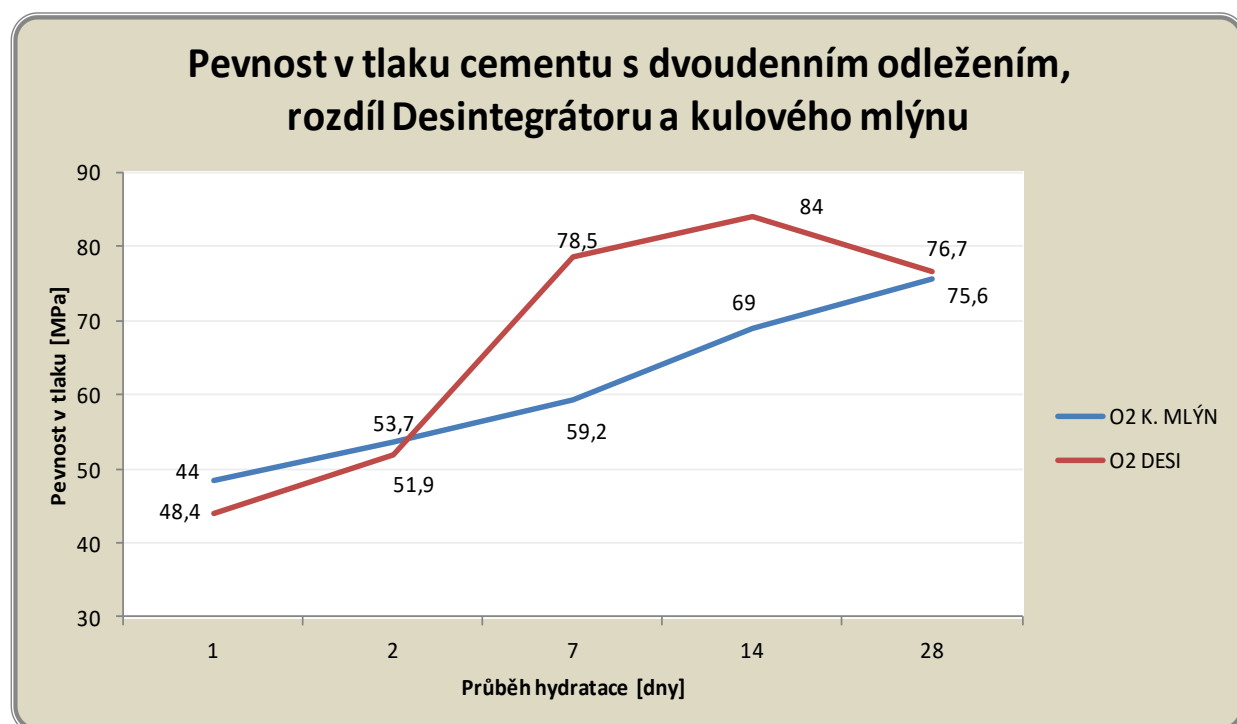
Následující grafy budou porovnávat mlecí technologie. Graf č. 18 porovnává pevnost v tlaku bez odležení, graf č. 19 pevnost v tlaku cementu s jednodenním odležením a graf č. 20 pak pevnost v tlaku cementu s dvoudenním odležením.



Graf 18. Porovnání pevností v tlaku cementů mletých různými technologiemi (bez odležení)



Graf 19. Porovnání pevností v tlaku cementů mletých na různých mlýnech (jednodenní odležení)



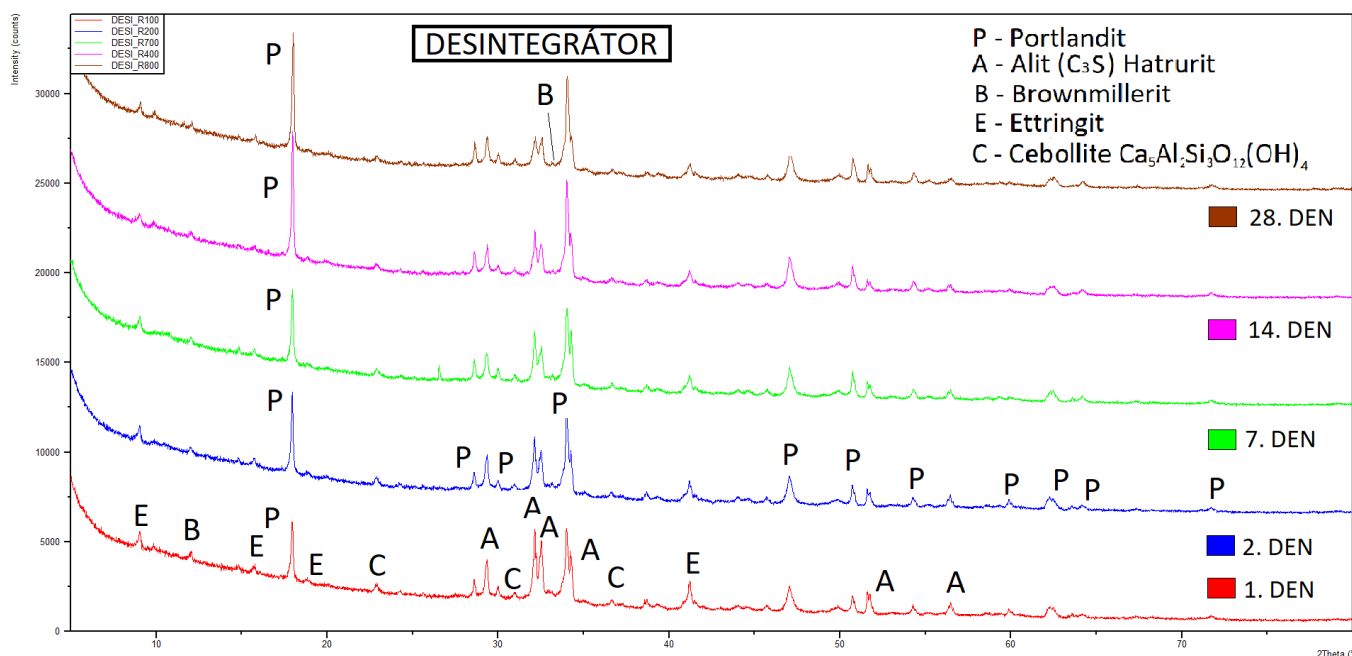
Graf 20. Porovnání pevností v tlaku cementů mletých na různých mlýnech (dvoudenní odležení)

Při porovnávání pevností v závislosti na druhu mlýnu nebyl prokázán vliv mletí na různých mlýnech na pevnosti cementového tmelu. U cementů bez odležení (Graf 18) jsou hodnoty porovnatelné, konečné pevnosti měl vyšší cement mletý na kulovém mlýnu. U jednodenního odležení (Graf 19) také vyšly konečné pevnosti vyšší u cementu mletého v kulovém mlýnu. U dvoudenního odležení (Graf 20) měl vyšší pevnosti převážně cement z desintegrátoru.

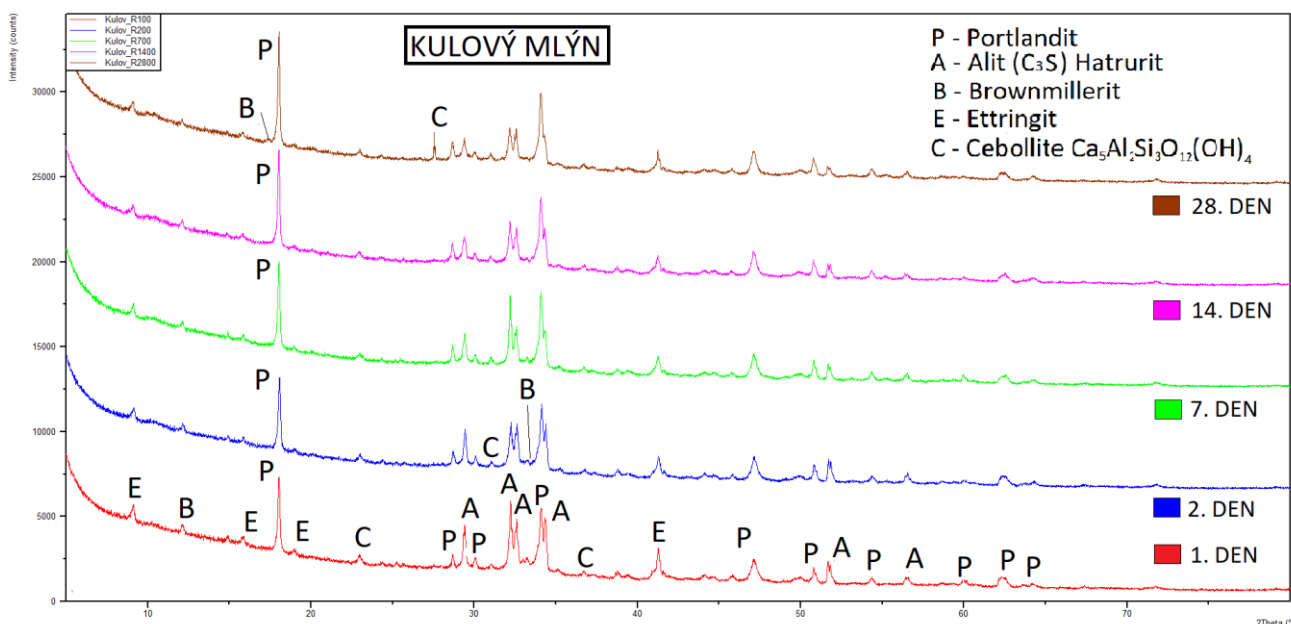
Podle pevností v tahu za ohybu cementu z desintegrátoru jsem ale označil poslední sadu těles z cementu za nepovedenou. I z tohoto důvodu si nemyslím, že by se zde ukázala některá z mlecích technologií jako výhodnější pro dosažení lepších fyzikálně-mechanických vlastností cementu.

4.5.4 PRŮBĚH HYDRATACE

Průběh hydratace byl sledován zejména pomocí RTG difrakční analýzy. Dále byla prováděna i DTA analýza, ze které se vyhodnocoval přírůstek portlanditu. Vyhodnocení RTG analýzy vzorků z desintegrátoru je vidět na grafu č. 21. Graf 22 pak ukazuje vyhodnocení vzorků z kulového mlýnu.

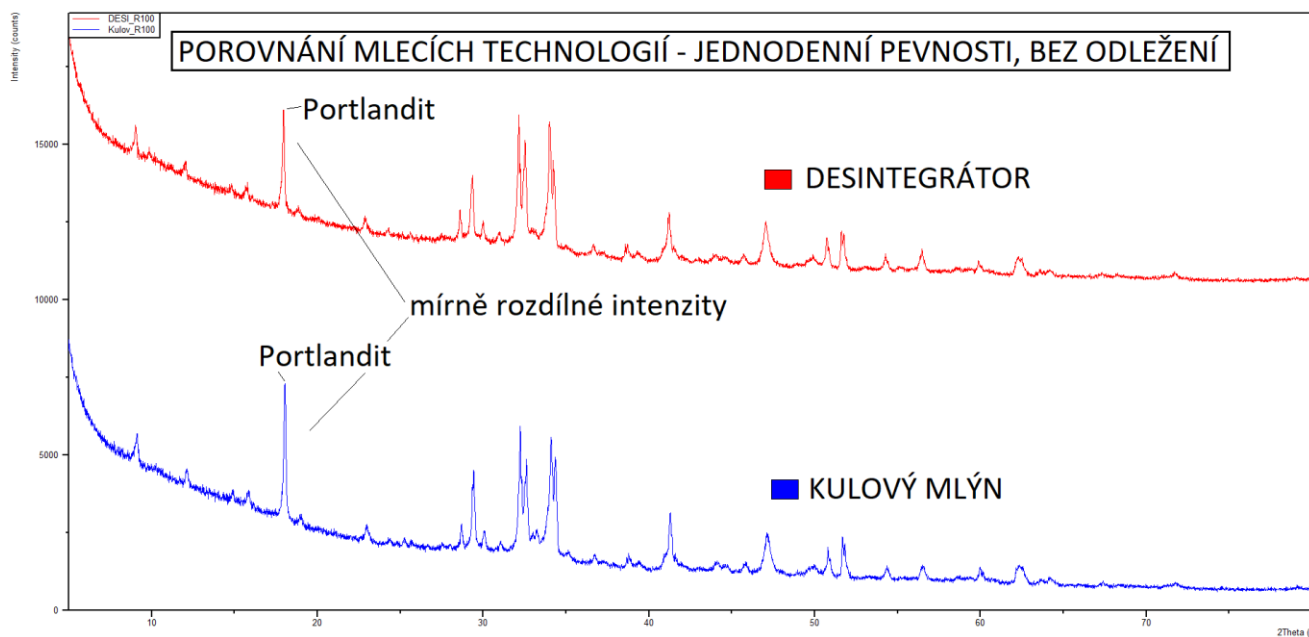


Graf 21. Průběh hydratace cementu mletého v desintegrátoru viditelný na vyhodnocení RTG analýzy



Graf 22. Průběh hydratace cementu mletého na kulovém mlýnu zaznamenáván RTG analýzou

RTG analýza potvrdila, že hydratace probíhala stabilně, takže nižší pevnosti cementu mletého v desintegrátoru po 28 dnech zřejmě byly způsobeny vadnou sadou vzorků, nebo jiným faktorem, než hydratačním procesem. Z grafů č 21 a 22 je patrné, že narůstá obsah portlanditu na zvyšující se intenzitě, jak je nejlépe vidět na 28 °2 θ . Intenzita alitu, patrná při jednodenních pevnostech, pak v průběhu hydratace klesá až zaniká, obdobně jako ettringit. Brownmillerit je pouze málo patrný a intenzita se v průběhu hydratace příliš neměnila.



Graf 23. Porovnání mlecích technologií na RTG křivce

Je vidět, že pokud postavíme vedle sebe výstupy z RTG analýzy cementu z kulového mlýnu a desintegrátoru (graf 23), křivky jsou téměř totožné, i když vlastní experimenty byly prováděny s odstupem v řádech měsíců. Pro porovnání byly vybrány křivky cementů z jednodenních pevností z cementu bez odležení. Můžeme si všimnout jediného mírného rozdílu v intenzitách portlanditu, jak je vyznačeno v grafu. Cement mletý v kulovém mlýnu má mírně vyšší intenzitu portlanditu než cement mletý v desintegrátoru, což je ale jediný rozdíl. Ostatní "peaky" portlanditu se v rámci mlecích technologií nelišily.

Dále jsem ze změřených DTA analýz vyhodnocoval obsah portlanditu jako zástupce výstupních hydratačních produktů. V následující tabulce jsem shrnul výsledky v procentech. Z tabulky č. 25 je patrné, že cementový tmel připravený z cementu z kulového mlýnu má podle mých výpočtů z DTA analýzy nižší obsah portlanditu než cementový tmel z cementu mletého v desintegrátoru.

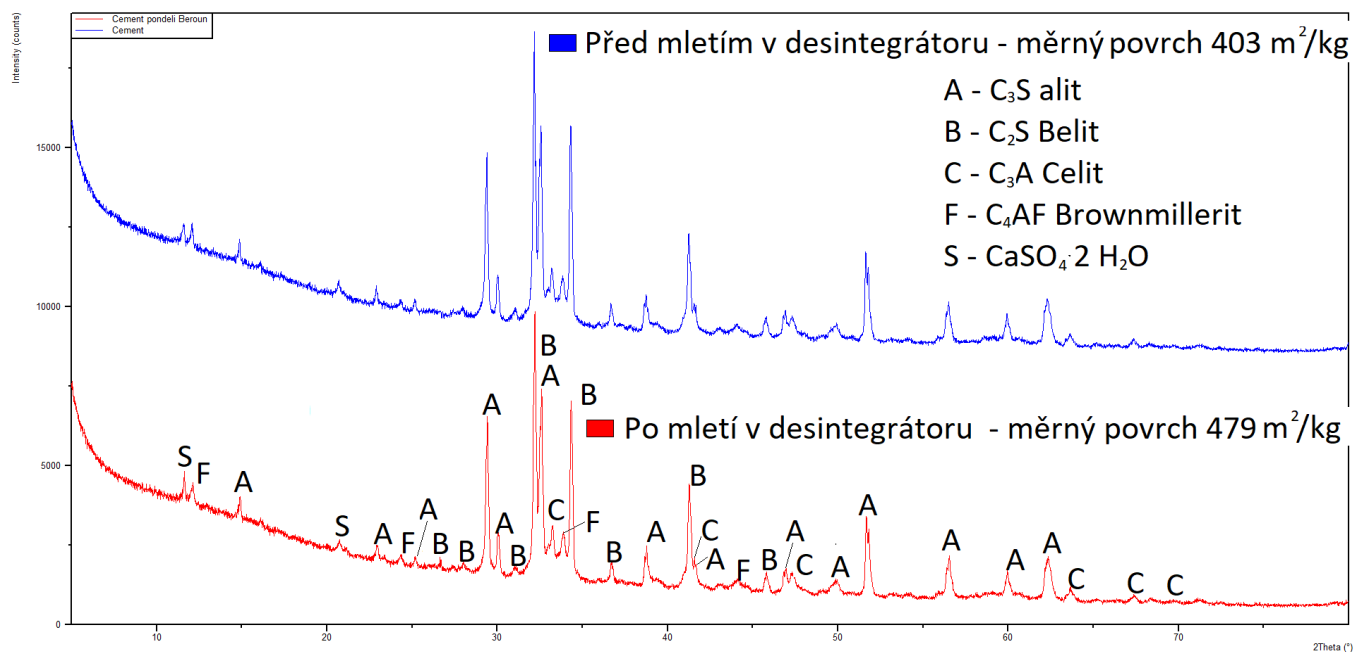
		Desintegrátor	Kulový mlýn
Pevnost	Odležení [dny]	Obsah portlanditu [%]	Obsah portlanditu [%]
R1	0	7,45	5,17
	1	6,94	5,27
	2	6,80	5,62
R2	0	7,59	6,18
	1	7,74	6,39
	2	7,36	6,23
R7	0	8,06	6,89
	1	8,34	7,11
	2	8,12	7,09
R14	0	9,13	7,25
	1	9,08	7,52
	2	8,98	7,23
R28	0	9,64	8,67
	1	9,61	8,54
	2	9,52	8,61

Tab 25. Obsah portlanditu v umrtvených vzorcích cementů z různých mlýnů

4.5.5 VLIV MĚRNÉHO POVRCHU CEMENTU NA VÝSTUP Z RTG ANALÝZY

V následujícím grafu č. 24, který porovnává cement před domletím v desintegrátoru a po domletí v desintegrátoru, jsou jednak patrné vidět slínkové minerály, dále je pak vidět velice mírný pokles veškerých zobrazených intenzit. Zdroje [1] a [6] z teoretické části práce uváděly, že efekt mechanické aktivace je patrný z nárůstu amorfnní fáze a z poklesu

intenzit na RTG analýze. Vizuálně z grafu č. 24 nejsem schopný určit s jistotou, zda k mechanicko-aktivačnímu efektu došlo.



Graf 24. Ukázka cementu před a po mletí RTG analýza

5 ZÁVĚR A DISKUSE

V úvodu teoretické části jsem se dotkl témat jako mlecí proces, účinnost mletí a intenzifikátory mletí, hlouběji jsem se pak věnoval různým druhům mlýnů. Nejvíce jsem se zaměřil na mlýny, které jsem následně používal v praktické části práce. Kromě těchto mlýnů, tedy přesněji kulového, kolíkového, vibračního a planetového, jsem okrajově zpracoval i problematiku míchacího mlýnu (attritoru), a to zejména z důvodu častého spojování tohoto mlýnu s mechanickou aktivací. Dále jsem v základních bodech shrnul výrobu a mletí cementu, odkud jsem plynule navázal na téma mechanické aktivace, na kterou různé zdroje nahlíží odlišně. Shrnul jsem poznatky o mechanické aktivaci cementu, strusky a létavého popílku. Dále jsem se zabýval druhotnými surovinami, jejich pucolánovými vlastnostmi a možným využitím. Nejvíce jsem se zaměřil na sklo, strusku, popílek a cihelný prach, a to zejména z důvodu, že sklo, strusku i cihelný prach jsem používal dále v praktické části práce.

Experimentální část byla tematicky rozdělena do dvou hlavních částí. V první části jsem se věnoval mechanické aktivaci pucolánů, přičemž sledována byla jejich pucolánová aktivita. Druhou velkou částí experimentu byl pokus o mechanickou aktivaci portlandského cementu. Sledován byl vliv mlecí technologie a odležení.

Mezi stěžejní výsledky v první části experimentální práce patřilo vyhodnocení pucolánové aktivity skla, granulované strusky, krystalické strusky a cihelného prachu pomocí vyhodnocení DTA analýzy vzorků těchto materiálů smísených ve speciálním poměru s CaO. Množství CaO ve vzorcích mísených s vápnem v daném poměru bylo následně zjišťováno pro různé časové intervaly a jemnosti mletí. Pro následující úvahy je nutné připomenout, že na vlastních surovinách byl proveden chemický rozbor, z něhož bylo zjištěno přirozené množství CaO. Nejvyšší přirozený obsah CaO měla granulovaná struska, a to 47,09 %, což ze strusky činí latentně hydraulickou látku. Sodnovápenaté tabulové sklo, použité pro tento experiment, mělo 10,8 % přirozeného obsahu CaO. Cihla a granulovaná struska obsahovaly okolo 5 % CaO.

Velký úbytek CaO byl oproti ostatním materiálům zaznamenán u granulované strusky, která tak prokázala vysokou aktivitu. U strusky zároveň mohlo dojít i k mechanické aktivaci vlivem mlecí technologie, neboť při stejném měrném povrchu ($500 \text{ m}^2/\text{kg}$) byl pozorovatelný větší úbytek CaO na vzorcích z planetového mlýnu. Vliv

jemnosti mletí na úbytek vápna se po 1 dni a 7 dnech neprojevil, nicméně po 28 dnech se dle předpokladu nejméně CaO vyskytovalo ve vzorku s nejvyšší jemností a naopak.

Krystalická struska dle mého názoru nevykazovala pucolánové vlastnosti, což dokazuje i fakt, že směs krystalické strusky s CaO uzavřená v sáčku bez přístupu vzduchu ani po 28 dnech neměnila tekutou konzistenci.

Sklo vykazalo velmi zajímavé výsledky, úbytek CaO byl velice proměnlivý v závislosti na využití mlecí technologie. Sklo mleté ve vibračním diskovém mlýnu mělo výrazně vyšší obsah CaO po 28 dnech než sklo mleté v planetovém mlýnu, opět při zachování stejné jemnosti mletí. Vlastní pokles CaO skla mletého ve vibračním mlýnu od 1. do 28. dne byl okolo 5 % oproti 15% poklesu na planetovém mlýnu. Data korespondují s mým pozorováním v průběhu provádění experimentu. Sklo, které bylo mleté na vibračním diskovém mlýnu, výrazně nezměnilo konzistenci ani po 28 dnech, obdobně jako krystalická struska a cihelný prach. Sklo, které bylo mleté na planetovém mlýnu, vytvořilo na omak pevnou rozpraskanou strukturu. Data ukazují, že procento karbonátů vápenatých bylo dokonce o několik procent vyšší u skla z vibračního mlýnu, než u skla z planetového mlýnu, což vyvrací vliv karbonatace na pevnou popraskanou strukturu. Zjištěnou pucolánovou aktivitu skla přisuzuji vysokému množství SiO_2 , dále mlecí technologii planetového mlýnu, která zřejmě umožnila dosáhnout hranice plastického lomu, díky čemuž můžeme tento jev zvýšení pucolánové aktivity považovat za mechanickou aktivaci.

Cihelný prach neprokázal pucolánovou aktivitu. Úbytky CaO byly nízké, navíc se v závislosti na jemnosti mletí chovaly nepravidelně.

Dále byly hodnoceny výsledky z druhé části experimentu, zejména fyzikálně-mechanické vlastnosti a průběh hydratace v závislosti na různých faktorech.

Cement domílaný v desintegrátoru měl průměrný přírůstek měrného povrchu okolo $60 \text{ m}^2/\text{kg}$. U pevnosti v tlaku i pevnosti v tahu za ohybu cementu z desintegrátoru se po jednom dni dosáhlo nejvyšších pevností u těles z cementu bez odležení, pevnosti v ohybu se dokonce přímo srovnaly podle odležení po 1 MPa. V dalším průběhu hydratace se tento jev ale vytratil. Porovnal jsem proto pevnosti v tlaku po 7, 14 a 28 dnech s jemností mletí jednotlivých odležení, a zjistil, že v dalším průběhu hydratace se pevnosti srovnaly v závislosti na měrném povrchu tak, že čím jemnější cement byl, tím vyšší pevnosti v tlaku vykázal, a to i při nechtěných malých odchylkách měrného povrchu (přibližně $10 \text{ m}^2/\text{kg}$).

Tento jev rozdílných počátečních pevností a následného srovnání pevností podle jemnosti mletí by se mohl považovat za efekt mechanické aktivace vlivem vysokorychlostního mletí v desintegrátoru, protože se u cementu mletého v kulovém mlýnu neprojevil. Nejvyšší dosaženou pevnost v tlaku vůbec dosáhl cement mletý v kulovém mlýně s jednodenním odležením, a to 94 MPa. Dvacetiosmidenní pevnosti cementu z desintegrátoru byly nezvykle nízké a vzhledem k běžnému průběhu hydratace zkoumaného cementu, prokázaného pomocí RTG analýzy, jsem tuto sadu vzorků označil jako nezdařilou. Dá se proto předpokládat, že pokud by byla sada zdařilá, pevnosti cementu z desintegrátoru po 28 dnech by byly obdobné jako pevnosti z kulového mlýnu.

DTA analýza umožnila výpočet obsahu portlanditu, přičemž největší obsah portlanditu měl při jednodenních pevnostech cement bez odležení, což koresponduje s pevnostmi. Obsah portlanditu byl po celý čas hydratace vyšší v cementu z desintegrátoru než v cementu z kulového mlýnu.

Zhodnocené výsledky naznačují existenci mechanické aktivace, nicméně tohoto efektu je velice těžké dosáhnout a jistě závisí na velkém množství faktorů. Využití tohoto efektu v praxi je výzva, avšak nelehký úkol. Důležité by bylo také zhodnotit případné zvýšené náklady na energii spojenou s mletím. Je třeba zamyslet se, zda je natolik efektivní přírůstek užitných vlastností.

Potenciál využití mechanické aktivace vidím zejména u materiálů, které by byly jinak nevyužity, proto považuji za nejcennější výsledek práce sledování pucolánové aktivity u jemně mletého skla v planetovém mlýnu. Bohužel se mi nepodařilo nalézt potenciál pucolánové příměsi u krystalické strusky a cihelného prachu. U cihelného prachu se domnívám, že skutečně záleží na vypalovací teplotě a obsahu jílových minerálů, tak jak uvádí publikace [20] z teoretické části práce a cihelný prach z moderních zdících tvarovek výrazné pucolánové vlastnosti nevykazuje.

Vzhledem k charakteru mechanické aktivace cementu je nutné více probádat vliv odležení na dlouhodobé pevnosti, případně trvanlivost. Myslím si, že z důvodu krátkodobého charakteru projevu mechanické aktivace by se mohlo jeho efektu lépe využít při aktivačním míchání, například ve výrobnách prefabrikovaných betonových dílců.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

[1] SOBOLEV, Konstantin, et al. The influence of mechanical activation by vibro-milling on the early-age hydration and strength development of cement. *Cement and Concrete Composites*, 2016, 71: 53-62.

[2] SLIVKA, Vladimír. *Těžba a úprava silikátových surovin*. Praha: Silikátový svaz, 2002. ISBN 80-903113-0-x.

[3] Hornická skripta [online]. [cit. 2018-01-07]. Dostupné z: http://podzemi.solvayovylomy.cz/prirucka/up_rudy/03.htm

[4] HOVORKA, František. *Technologie chemických látek*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2005. ISBN 80-7080-588-9.

[5] FRIDRICHOVÁ, Marcela, Karel DVOŘÁK, Dominik GAZDIČ a Iveta HÁJKOVÁ. BJ16 - Maltoviny: modul M02. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 2014, 133 s. Studijní opory pro studijní programy s prezenční formou studia. ISBN 978-80-214-497

[6] MUCSI, Gábor, Ádám RÁCZ a Viktor MÁDAI. Mechanical activation of cement in stirred media mill. *Powder Technology* [online]. Elsevier, 2013, **2013**(235), 163-172 [cit. 2017-03-28]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591012006705>

[7] KWADE, Arno a Jörg SCHWEDES. Chapter 6 Wet Grinding in Stirred Media Mills [online]. s. 251 [cit. 2017-03-28]. DOI: 10.1016/S0167-3785(07)12009-1. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167378507120091>

[8] STENGER, Frank, Stefan MENDE, Jörg SCHWEDES a Wolfgang PEUKERT. Nanomilling in stirred media mills. *Chemical Engineering Science*. Elsevier, 2005, **60**(16), 4557–4565.

[9] PROKEŠ, Josef. *Strojní zařízení. Průmyslová výroba maltovin a hrubé keramiky*. Brno: VUT Brno, 1990. ISBN 80-214-0224-5.

[10] TKÁČOVÁ, K.; HEEGN, H.; ŠTEVULOVÁ, N. Energy transfer and conversion during comminution and mechanical activation. *International journal of mineral processing*, 1993, 40.1-2: 17-31.

- [11] SEKULIC, Z.; POPOV, S.; MILOSEVIC, S. Comminution and mechanical activation of portland cement in different mill types. *Ceramics*, 1998, 42.1: 25-28.
- [12] BOLDYREV, V.V., S.V. PAVLOV a E.L. GOLDBERG. Interrelation between fine grinding and mechanical activation. *International Journal of Mineral Processing* [online]. 1996, **44-45**, 181-185 [cit. 2017-04-09]. DOI: 10.1016/0301-7516(95)00028-3. ISSN 03017516. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0301751695000283>
- [13] KUMAR, Sanjay, Rakesh KUMAR, A. BANDOPADHYAY, T.C. ALEX, B. RAVI KUMAR, S.K. DAS a S.P. MEHROTRA. Mechanical activation of granulated blast furnace slag and its effect on the properties and structure of portland slag cement. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2008, **30**(8), 679-685 [cit. 2017-04-10]. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2008.05.005. ISSN 09589465. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946508000589>
- [14] DROCHYTKA, Rostislav. *Lehké stavební látky*. Brno: Vysoké učení technické, 1993. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-214-0514-7.
- [15] SEKULIĆ, Živko, et al. Mechanical activation of cement with addition of fly ash. *Materials letters*, 1999, 39.2: 115-121.
- [16] BLANCO, F., et al. The effect of mechanically and chemically activated fly ashes on mortar properties. *Fuel*, 2006, 85.14: 2018-2026.
- [17] BLANCO, F.; GARCIA, M. P.; AYALA, J. Variation in fly ash properties with milling and acid leaching. *Fuel*, 2005, 84.1: 89-96.
- [18] ROGERS, Sara B. Evaluation and Testing of Brick Dust as a Pozzolan Additive to Lime Mortars for Architectural Conservation. 2011
- [19] ASHALL, G., et al. Development of Lime Mortar Formulations for Use in Historic Buildings: A Report on the Smeaton Project. In: *Durability of Building Materials and Components 7: Proceedings of the Seventh International Conference on Durability of Building Materials and Components: Stockholm, Sweden, 19-23 May 1996*. 1996. p. 352-360.
- [20] BARONIO, Giulia a Luigia BINDA. Study of the pozzolanicity of some bricks and clays. *Construction and Building Materials* [online]. 1997, **11**(1), 41-46 [cit. 2017-04-

14]. DOI: 10.1016/S0950-0618(96)00032-3. ISSN 09500618. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061896000323>

[21] MIKULÁŠKOVÁ, Lenka. *Nakládání s nebezpečným odpadem ve stavebnictví*. 2012.

[22] MELICHAR, Tomáš a David PROCHÁZKA. STUDIUM VLIVU JEMNOZRNÝCH PŘÍMĚSÍ Z ALTERNATIVNÍCH ZDROJŮ NA FYZIKÁLNĚ-MECHANICKÉ PARAMETRY HSC. *Beton - Technologie Konstrukce Sanace*. Na zámecké 9, 140 00 Praha 4, 2011, **2011**(6), 66 - 73.

[23] PETR, Jaroslav. *Záhada trvanlivosti římského betonu*. Dostupné z: <http://vtm.e15.cz/zahada-trvanlivosti-rimskeho-betonu>

[24] VAVŘÍN, František. *Maltoviny*. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1980.

[25] PŘEHNAL, Petr. Snižování emisí v cementářském průmyslu. Brno, 2011. 137 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc.

[26] LACH, Vladimír. Mikrostruktura stavebních látek. 2. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 1991. ISBN 80-214-0309-8.

[27] PROKOP: kolikovy mlyn pkm [online]. [cit. 2018-01-07]. Dostupné z: <http://www.prokop.cz/kolikovy-mlyn-pkm>

[28] Rozdrobňování: Význam rozdrobňování. Laboratorní technika zshk [online]. [cit. 2018-01-07]. Dostupné z: <http://lat.zshk.cz/vyuka/rozdrobnavani.aspx>

[29] PERIODICKÁ SOUSTAVA PRVKŮ. *Osobní webové stránky Ladislava Nádherného na VŠCHT Praha* [online]. Praha: VŠCHT Praha, 2017 [cit. 2017-12-01]. Dostupné z: <http://web.vscht.cz/~nadhernl/psp.html>

[30] Planetary mono mill [online]. [cit. 2018-01-07]. Dostupné z: <http://www.fritsch-international.com/sample-preparation/milling/planetary-mills/details/product/pulverisette-6-classic-line/>

[31] Planetary mono mill [online]. [cit. 2018-01-07]. Dostupné z: <http://www.fritsch-international.com/sample-preparation/milling/planetary-mills/details/product/pulverisette-6-classic-line/>

[32] Ing. Tereza Virágová *Porovnání různých metod stanovení melitelnosti práškových pojiv*. Brno, 2016. 113 s., 15 s. příl. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Karel Dvořák, Ph.D.

[33] DUFKA, A.; NOVÁK, J., *Laboratorní experimentální metody*, VUT FAST v Brně, Brno, 2007

[34] PLESCIA, Paolo a Emanuela TEMPESTA. Analysis of friction coefficients in a vibrating cup mill (ring mill) during grinding. *Tribology International* [online]. 2017, 114, 458-468 [cit. 2017-12-21]. DOI: 10.1016/j.triboint.2017.04.033. ISSN 0301679x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301679X17302062>

[35] TVORBA NANOPRÁŠKŮ NA PLANETOVÉM MLÝNKU FRITSCH PULVERISETTE 7 PREMIUM LINE. *CHEMAGAZIN*. 2011, 2011(4), 28.

[36] BURMEISTER, Christine, Larissa TITSCHER, Sandra BREITUNG-FAES a Arno KWADÉ. Dry grinding in planetary ball mills: Evaluation of a stressing model. *Advanced Powder Technology* [online]. 2018, 29(1), 191-201 [cit. 2017-12-21]. DOI: 10.1016/j.appt.2017.11.001. ISSN 09218831. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921883117304223>

[37] MOHAJERANI, Abbas, John VAJNA, Tsz Ho Homan CHEUNG, Halenur KURMUS, Arul ARULRAJAH a Suksun HORPIBULSUK. Practical recycling applications of crushed waste glass in construction materials: A review. *Construction and Building Materials* [online]. 2017, 156, 443-467 [cit. 2017-12-21]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.09.005. ISSN 09500618. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061817318068>

[38] SOUZA, Marcelo T., Bianca G.O. MAIA, Luyza B. TEIXEIRA, Karine G. DE OLIVEIRA, Alexandre H.B. TEIXEIRA a Antonio P. NOVAES DE OLIVEIRA. Glass foams produced from glass bottles and eggshell wastes. *Process Safety and Environmental Protection* [online]. 2017, 111, 60-64 [cit. 2017-12-21]. DOI: 10.1016/j.psep.2017.06.011. ISSN 09575820. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0957582017301921>

[39] SILVA, R.V., J. DE BRITO, C.Q. LYE a R.K. DHIR. The role of glass waste in the production of ceramic-based products and other applications: A review. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2017, 167, 346-364 [cit. 2017-12-21]. DOI:

10.1016/j.jclepro.2017.08.185. ISSN 09596526. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652617319182>

7 SEZNAM OBRÁZKŮ, TABULEK A GRAFŮ

7.1 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr 1.	Kulový mlýn[3]	14
Obr 2.	Attritor[7]	15
Obr 3.	Kolíkový mlýn firmy Prokop[27]	16
Obr 4.	Zdrobňování v desintegrátoru [28]	17
Obr 5.	Pohyby ve vibračním diskovém mlýnu[34]	18
Obr 6.	Pohyb mlecí tablety a mlecích těles v planetovém mlýnu (vlevo), účinky mlecích těles na melivo (vpravo)[36]	19
Obr 7.	Schéma suché výrobní technologie cementu [5]	23
Obr 8.	Diagramy RTG analýzy[6]	25
Obr 9.	Diagramy RTG analýzy na strusce po 28 dnech hydratace[6]	32
Obr 10.	Od vápence až po vápenné omítky s pucolány [18]	34
Obr 11.	Chemické rovnice metakaolinitu [20]	35
Obr 12.	Znázornění principu difrakce (vlastní tvorba)[26]	36
Obr 13.	Schéma postupu první části - mechanické aktivace pucolánů	41
Obr 14.	Planetový mlýn PULVERISETTE 6, FRITSCH [30]	43
Obr 15.	Vibrační diskový mlýn RETSCH RS 200[31]	45
Obr 16.	Příklad výstupu z DTA analýzy	47
Obr 17.	Cihelná tvarovka Heluz z roku 2012[vlastní fotografie]	49
Obr 18.	Tabulové sklo ze starých dřevěných oken[vlastní fotografie]	51
Obr 19.	První výrazné vrcholy Portlanditu z rentgenogramů testovaných materiálů (jemnost mletí obou mlecích technologií 500 m ² /kg, stejný úhel 2 Θ)	68
Obr 20.	Schéma postupu druhé části experimentu - mletí v desintegrátoru	71
Obr 21.	Schéma postupu druhé části experimentu - mletí v kulovém mlýnu	72
Obr 22.	Kulový mlýn Brio hranice [vlastní fotografie]	75
Obr 23.	Vzorky pro zkoušku fyzikálně mechanických vlastností [vlastní fotografie]	76
Obr 24.	Zdrobnění zlomků, nastavení planetového mlýnu [vlastní fotografie]	76

7.2 SEZNAM TABULEK

Tab 1.	<i>Třídy melitelnosti podle Ing. Terezy Virágové. [32]</i>	48
Tab 2.	<i>Chemické složení cihelné tvarovky</i>	49
Tab 3.	<i>Chemické složení tabulového skla</i>	51
Tab 4.	<i>Chemické složení granulované vysokopecní strusky</i>	52
Tab 5.	<i>Chemické složení krystalické strusky</i>	52
Tab 6.	<i>Měrné povrchy strusky, B strusky, skla a cihly po mletí ve vibračním mlýnu</i>	54
Tab 7.	<i>Měrné povrchy strusky, B strusky, skla a cihly po mletí v planetovém mlýnu</i>	54
Tab 8.	<i>Získané a vypočtené hodnoty obsahů $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3, a celkového obsahu CaO u strusky mleté na vibračním mlýnu smíchané s vápnem</i>	55
Tab 9.	<i>Získané hodnoty z DTA analýzy - struska, planetový mlýn</i>	55
Tab 10.	<i>Vypočtené hodnoty z DTA analýzy - struska, planetový mlýn</i>	56
Tab 11.	<i>Získané a vypočtené hodnoty obsahů $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3, a celkového obsahu CaO u B strusky mleté na vibračním mlýnu smíchané s vápnem</i>	59
Tab 12.	<i>Získané hodnoty z DTA analýzy - B struska, planetový mlýn</i>	59
Tab 13.	<i>Vypočtené hodnoty z DTA analýzy - B struska, planetový mlýn</i>	60
Tab 14.	<i>Získané a vypočtené hodnoty obsahů $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3, a celkového obsahu CaO u skla mletého na vibračním mlýnu smíchaného s vápnem</i>	62
Tab 15.	<i>Získané hodnoty z DTA analýzy - sklo, planetový mlýn</i>	62
Tab 16.	<i>Vypočtené hodnoty z DTA analýzy - sklo, planetový mlýn</i>	63
Tab 17.	<i>Získané a vypočtené hodnoty obsahů $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3, a celkového obsahu CaO u cihly mleté na vibračním mlýnu smíchané s vápnem</i>	65
Tab 18.	<i>Získané hodnoty z DTA analýzy - cihla, planetový mlýn</i>	66
Tab 19.	<i>Vypočtené hodnoty z DTA analýzy - cihla, planetový mlýn</i>	66
Tab 20.	<i>Měrné povrchy dosažené mletím cementu v desintegrátoru (měřeno v terénu)</i>	77
Tab 21.	<i>Měrné povrchy cementu přeměřené na automatickém Blainově přístroji</i>	78
Tab 22.	<i>Měrné povrchy cementu namletém v kulovém mlýnu</i>	78
Tab 23.	<i>Pevnosti v tlaku cementu z desintegrátoru v závislosti na měrných površích</i>	80
Tab 24.	<i>Pevnosti v tlaku cementu z kulového mlýnu v závislosti na měrných površích</i>	82
Tab 25.	<i>Obsah portlanditu v umrtvených vzorcích cementů z různých mlýnů</i>	86

7.3 SEZNAM GRAFŮ

Graf 1.	Výstup z RTG difrakční analýzy - cihelná tvarovka	50
Graf 2.	Výstup z RTG difrakční analýzy B struska	53
Graf 3.	Průběh obsahu CaO ve vzorcích strusky z diskového mlýnu	56
Graf 4.	Průběh obsahu CaO ve vzorcích strusky z planetového mlýnu	57
Graf 5.	Porovnání obsahu CaO u strusky v závislosti na typu mlýnu	58
Graf 6.	Průběh obsahu CaO ve vzorku B strusky z diskového mlýnu	60
Graf 7.	Průběh obsahu CaO ve vzorku B strusky z planetového mlýnu	61
Graf 8.	Průběh obsahu CaO ve vzorku skla z diskového vibračního mlýnu	63
Graf 9.	Průběh obsahu CaO ve vzorku skla z planetového mlýnu	64
Graf 10.	Průběh obsahu CaO ve vzorku cihly z diskového vibračního mlýnu	67
Graf 11.	Průběh obsahu CaO ve vzorku cihly z planetového mlýnu	67
Graf 12.	Vyhodnocení RTG vybraných materiálů mletých na vibračním diskovém mlýnu (jemnost mletí 500 m ² /kg)	69
Graf 13.	Vyhodnocení RTG vybraných materiálů mletých na planetovém mlýnu (jemnost mletí 500 m ² /kg)	69
Graf 14.	Průběh pevností v tlaku cementu mletého v desintegrátoru	79
Graf 15.	Průběh pevností v tahu za ohybu cementu mletého v desintegrátoru	79
Graf 16.	Průběh pevností v tlaku cementu mletého v kulovém mlýnu	81
Graf 17.	Průběh pevností v tahu za ohybu cementu mletého v kulovém mlýnu	81
Graf 18.	Porovnání pevností v tlaku cementů mletých různými technologiemi (bez odležení)	82
Graf 19.	Porovnání pevností v tlaku cementů mletých na různých mlýnech (jednodenní odležení)	83
Graf 20.	Porovnání pevností v tlaku cementů mletých na různých mlýnech (dvoudenní odležení)	83
Graf 21.	Průběh hydratace cementu mletého v desintegrátoru viditelný na vyhodnocení RTG analýzy	84
Graf 22.	Průběh hydratace cementu mletého na kulovém mlýnu zaznamenáván RTG analýzou	85
Graf 23.	Porovnání mlecích technologií na RTG křivce	85
Graf 24.	Ukázka cementu před a po mletí RTG analýza	87

8 SEZNAM PŘÍLOH

<i>Tab 26. Naměřená data všech zkoušek pevností v tlaku cementu z desintegrátoru</i>	<i>100</i>
<i>Tab 27. Naměřená data všech zkoušek pevností v tahu za ohybu cementu z desintegrátoru</i>	<i>101</i>
<i>Tab 28. Naměřená data všech zkoušek pevností v tlaku cementu z kulového mlýnu</i>	<i>102</i>
<i>Tab 29. Naměřená data všech zkoušek pevností v tahu za ohybu cementu z kulového mlýnu</i>	<i>103</i>
<i>Tab 30. Shrnutí dat z DTA analýz prováděných na cementovém tmelu</i>	<i>104</i>

9 PŘÍLOHY

Zkouška	Odležení	Síla při porušení [N]		Pevnost v tlaku [MPa]		Průměr [MPa]	Zaokrouhlený průměr [MPa]
1 denní pevnost	OO	18,3	19,5	45,75	48,75	49,25	49,3
		16,6	24,1	41,5	60,25		
		20,6	19,1	51,5	47,75		
	O1	19	16,2	47,5	40,5	43,16666667	43,2
		15,2	16,8	38	42		
		18,4	18	46	45		
	O2	18,5	18,6	46,25	46,5	44	44
		15,4	17,5	38,5	43,75		
		18,4	17,2	46	43		
2 denní pevnost	OO	23,2	21,2	58	53	53,83333333	53,8
		20,3	19,2	50,75	48		
		24,8	20,5	62	51,25		
	O1	19,9	24,5	49,75	61,25	54	54
		20	22,8	50	57		
		20,9	21,5	52,25	53,75		
	O2	19,6	18,8	49	47	51,91666667	51,9
		21,4	18,4	53,5	46		
		20,8	25,6	52	64		
7 denní pevnost	OO	28,4	28,6	71	71,5	69,70833333	69,7
		24,5	30,4	61,25	76		
		29,4	26	73,5	65		
	O1	26,5	31,1	66,25	77,75	73,79166667	73,8
		34,6	25,1	86,5	62,75		
		32,6	27,2	81,5	68		
	O2	35,7	29,5	89,25	73,75	78,45833333	78,5
		29,8	29,2	74,5	73		
		31,6	32,5	79	81,25		
14 denní pevnost	OO	32,3	26,8	80,75	67	74,70833333	74,7
		33,5	30,2	83,75	75,5		
		26,3	30,2	65,75	75,5		
	O1	29,4	29,7	73,5	74,25	75,04166667	75
		31	30	77,5	75		
		31,4	28,6	78,5	71,5		
	O2	39,3	32,8	98,25	82	83,95833333	84
		31,6	30	79	75		
		31,5	36,3	78,75	90,75		
28 denní pevnost	OO	29	27	72,5	67,5	72,08333333	72,1
		28	27	70	67,5		
		27	35	67,5	87,5		
	O1	27	24	67,5	60	72,29166667	72,3
		35,5	26,5	88,75	66,25		
		28	32,5	70	81,25		
	O2	32	22,5	80	56,25	76,66666667	76,7
		32	28,5	80	71,25		
		33,5	35,5	83,75	88,75		

Tab 26. Naměřená data všech zkoušek pevností v tlaku cementu z desintegrátoru

Zkouška	Odležení	Síla při porušení [N]	Pevnost vtahu za ohybu [MPa]	Průměr [MPa]	Zaokrouhlený průměr [MPa]
1 denní pevnost	00	0,5	7,5	9,25	9,3
		0,65	9,75		
		0,7	10,5		
	01	0,55	8,25	8,25	8,3
		0,6	9		
		0,5	7,5		
	02	0,55	8,25	7,25	7,3
		0,45	6,75		
		0,45	6,75		
2 denní pevnost	00	0,7	10,5	9	9
		0,6	9		
		0,5	7,5		
	01	0,65	9,75	9,25	9,3
		0,65	9,75		
		0,55	8,25		
	02	0,65	9,75	9,75	9,8
		0,6	9		
		0,7	10,5		
7 denní pevnost	00	0,5	7,5	8	8
		0,5	7,5		
		0,6	9		
	01	0,5	7,5	8,75	8,8
		0,85	12,75		
		0,4	6		
	02	0,9	13,5	9,75	7,8
		0,55	8,25		
		0,5	7,5		
14 denní pevnost	00	0,4	6	10	10
		0,7	10,5		
		0,9	13,5		
	01	0,7	10,5	10	10
		0,65	9,75		
		0,65	9,75		
	02	0,6	9	9	9
		0,6	9		
		0,6	9		
28 denní pevnost	00	0,2	3	4,25	4,3
		0,2	3		
		0,45	6,75		
	01	0,4	6	5,25	5,3
		0,25	3,75		
		0,4	6		
	02	0,35	5,25	5	5
		0,4	6		
		0,25	3,75		

Tab 27. Naměřená data všech zkoušek pevností v tahu za ohybu cementu z desintegrátoru

Zkouška	Odležení	Síla při porušení [N]		Pevnost v tlaku [MPa]		Průměr [MPa]	Zaokrouhlený průměr [MPa]
1 denní pevnost	00	10,9	18,4	27,25	46	41,875	41,9
		18,9	23,6	47,25	59		
		13,2	15,5	33	38,75		
	01	22	23,6	55	59	51,41666667	51,4
		22,3	16,4	55,75	41		
		22,6	16,5	56,5	41,25		
	02	17,5	23,2	43,75	58	48,41666667	48,4
		22,3	15,2	55,75	38		
		15,8	22,2	39,5	55,5		
2 denní pevnost	00	20,7	20,5	51,75	51,25	61,75	61,8
		27,2	28,4	68	71		
		20,9	30,5	52,25	76,25		
	01	14,8	24,3	37	60,75	55,125	55,1
		14,2	21,8	35,5	54,5		
		28,1	29,1	70,25	72,75		
	02	18,8	17,2	47	43	53,66666667	53,7
		16,5	27,7	41,25	69,25		
		19,8	28,8	49,5	72		
7 denní pevnost	00	26,4	20,2	66	50,5	69,08333333	69,1
		23,6	37,6	59	94		
		23,8	34,2	59,5	85,5		
	01	32,2	34,2	80,5	85,5	69,95833333	70
		22,8	28,1	57	70,25		
		30,4	20,2	76	50,5		
	02	26,3	25,9	65,75	64,75	59,16666667	59,2
		25,5	23,4	63,75	58,5		
		24,6	16,3	61,5	40,75		
14 denní pevnost	00	24,3	26,5	60,75	66,25	78,91666667	78,9
		38,7	20,4	96,75	51		
		36,5	43	91,25	107,5		
	01	19	31	47,5	77,5	89,79166667	89,8
		44,5	42	111,25	105		
		39	40	97,5	100		
	02	20,5	22,5	51,25	56,25	68,95833333	69
		22,5	40,5	56,25	101,25		
		39,5	20	98,75	50		
28 denní pevnost	00	32	31,5	80	78,75	83,125	83,1
		25	31,5	62,5	78,75		
		39	40,5	97,5	101,25		
	01	37	41	92,5	102,5	93,95833333	94
		20,5	47	51,25	117,5		
		44	36	110	90		
	02	41	42,5	102,5	106,25	75,625	75,6
		33	26	82,5	65		
		17	22	42,5	55		

Tab 28. Naměřená data všech zkoušek pevností v tlaku cementu z kulového mlýnu

Zkouška	Odležení	Síla při porušení [N]	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]	Průměr [MPa]	Zaokrouhlený průměr [MPa]
1 denní pevnost	00	0,45	6,75	7,75	7,8
		0,6	9		
		0,5	7,5		
	01	0,3	4,5	7	7
		0,55	8,25		
		0,55	8,25		
	02	0,45	6,75	8,25	8,3
		0,6	9		
		0,6	9		
2 denní pevnost	00	0,65	9,75	9,5	9,5
		0,6	9		
		0,65	9,75		
	01	0,5	7,5	9	9
		0,6	9		
		0,7	10,5		
	02	0,75	11,25	10	10
		0,7	10,5		
		0,55	8,25		
7 denní pevnost	00	0,75	11,25	13,25	13,3
		0,95	14,25		
		0,95	14,25		
	01	0,8	12	10,5	10,5
		0,6	9		
		0,7	10,5		
	02	0,8	12	11,5	11,5
		0,7	10,5		
		0,8	12		
14 denní pevnost	00	0,85	12,75	11,75	11,78
		0,85	12,75		
		0,65	9,75		
	01	0,8	12	11,75	11,8
		0,75	11,25		
		0,8	12		
	02	0,75	11,25	11,75	11,8
		0,8	12		
		0,8	12		
28 denní pevnost	00	0,75	11,25	11,25	11,3
		0,7	10,5		
		0,8	12		
	01	0,75	11,25	11,25	11,3
		0,7	10,5		
		0,8	12		
	02	0,95	14,25	11,75	11,8
		0,75	11,25		
		0,65	9,75		

Tab 29. Naměřená data všech zkoušek pevností v tahu za ohybu cementu z kulového mlýnu

CEMENT DESINTEGRÁTOR - DTA DATA								
		navážka	Teplota reakce			úbytek hmotnosti		
Pevnost	Odležení [dny]	[mg]	T1 [°C]	T2 [°C]	T3 [°C]	M1 [%]	M2 [%]	M3 [%]
R1	0	69,145	450 - 510	600 - 750	750 - 910	1,8124	2,0343	0,3467
	1	70,948	450 - 500	600 - 770	770 - 925	1,6884	2,5512	0,699
	2	69,108	450 - 500	640 - 770	770 - 950	1,6537	2,4551	0,7218
R2	0	70,248	460 - 510	630 - 780	780 - 960	1,8466	2,6463	0,8869
	1	69,977	450 - 500	640 - 770	770 - 950	1,8827	2,5933	0,8417
	2	70,124	450 - 500	640 - 770	770 - 950	1,7902	2,7146	0,8937
R7	0	71,114	450 - 510	620 - 780	780 - 950	1,9599	2,7104	1,0528
	1	69,595	450 - 510	620 - 780	780 - 950	2,0285	2,7316	1,034
	2	70,58	450 - 510	620 - 780	780 - 950	1,9746	2,6911	1,0784
R14	0	68,845	450 - 510	620 - 770	770 - 950	2,2198	2,2289	1,0768
	1	69,358	450 - 510	620 - 770	770 - 950	2,2077	2,2928	1,1061
	2	69,706	450 - 510	640 - 760	760 - 950	2,1832	1,8807	0,9928
R28	0	69,645	450 - 510	620 - 780	780 - 960	2,3439	1,9798	1,1451
	1	70,375	450 - 510	620 - 780	780 - 960	2,3371	1,9724	1,1395
	2	68,966	450 - 510	620 - 780	780 - 970	2,3159	1,9853	1,1893
CEMENT KULOVÝ MLÝN - DTA DATA								
		navážka	Teplota reakce			úbytek hmotnosti		
Pevnost	Odležení [dny]	[mg]	T1 [°C]	T2 [°C]	T3 [°C]	M1 [%]	M2 [%]	M3 [%]
R1	0	70,015	450 - 500	620 - 780	780 - 980	1,2576	3,1648	0,824
	1	70,407	450 - 500	640 - 780	780 - 970	1,2802	2,9661	0,7801
	2	69,278	450 - 500	640 - 780	780 - 960	1,3661	3,1946	0,7837
R2	0	69,069	450 - 500	630 - 790	790 - 980	1,5023	3,2561	0,995
	1	70,946	450 - 500	620 - 780	780 - 970	1,5525	3,1601	0,9294
	2	70,805	450 - 500	620 - 780	780 - 980	1,5142	3,0598	0,9532
R7	0	69,155	450 - 500	620 - 790	790 - 970	1,6747	3,2403	1,127
	1	70,101	450 - 500	620 - 780	780 - 980	1,729	3,1964	1,1218
	2	69,774	450 - 500	620 - 780	780 - 980	1,7237	3,182	1,0685
R14	0	70,516	450 - 500	620 - 780	780 - 980	1,7622	3,2282	1,295
	1	71,044	450 - 500	620 - 780	780 - 980	1,8274	2,8994	1,2405
	2	70,664	450 - 500	630 - 790	790 - 960	1,7586	3,2577	1,2151
R28	0	70,467	450 - 500	630 - 770	770 - 960	2,1087	1,79	1,2088
	1	69,845	450 - 500	630 - 770	770 - 960	2,0771	2,06	1,288
	2	68,964	450 - 500	630 - 770	770 - 970	2,0933	2,1737	1,3587

Tab 30. Shrnutí dat z DTA analýz prováděných na cementovém tmelu